UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS - POSMAT

Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini

Deposição de filmes de TiO_2 via *sol-gel-dip-coating* por um método que envolve duas fases, e a montagem de heteroestrutura com SnO_2

Bauru

2022

Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini

Deposição de filmes de TiO_2 via *sol-gel-dip-coating* por um método que envolve duas fases, e a montagem de heteroestrutura com SnO_2

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita FIlho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

Universidade Estadual Paulista – Unesp

Faculdade de Ciências

Programa de Pós-Graduação de Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Luis Vicente de Andrade Scalvi

Bauru

2022

Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini

Deposição de filmes de TiO_2 via *sol-gel-dip-coating* por um método que envolve duas fases, e a montagem de heteroestrutura com SnO_2/ Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini. – Bauru, 2022-

120 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Luis Vicente de Andrade Scalvi

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista – Unesp
Faculdade de Ciências
Programa de Pós-Graduação de Ciência de Materiais, 2022.

1. Dióxido de Titânio. 2. *Dip-Coating*. I. Orientador:. II. Universidade Estadual Paulista – Unesp. III. Faculdade de Ciências. IV. Deposição de filmes de TiO_2 via *sol-gel-dip-coating* por um método que envolve duas fases, e a montagem de heteroestrutura com SnO_2

CDU 02:141:005.7

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUIZ FELIPE KAEZMAREK PEDRINI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 04 dias do mês de março do ano de 2022, às 14:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUIZ FELIPE KAEZMAREK PEDRINI, intitulada **Deposição de filmes de TiO2 via sol-gel-dip-coating por um método que envolve duas fases, e a montagem de heteroestrutura com SnO2**. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias UNESPBauru, Prof. Dr. LUIS FERNANDO DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / UNESP/Câmpus de Bauru . Após a exposição pelo mestrando 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.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Dedicado às pessoas que me ajudaram a começar.
Dedicado às pessoas que me apoiam pelo caminho.
Dedicado à você que está lendo e na esperança de que este trabalho faça alguma diferença, não importa quão pequena.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro através do processo 2019/00683-7.

À meu orientador Profº Luis Vicente de Andrade Scalvi, pela paciência e apoio.

Aos colegas e amigos de laboratório, por companhia, discussões e ideias.

Aos amigos fora do laboratório, por tudo e mais um pouco.

Aos meus pais, pelo amor, dedicação e encorajamento.

"It's still magic even if you know how it's done."
— Terry Pratchett, A Hat Full of Sky

Resumo

Filmes finos possuem uma variedade de aplicações em diversos campos e tecnologias e uma multitude de formas de serem preparados para tais aplicações. O conhecimento e aplicação de diferentes métodos permite maior controle sobre as propriedades do produto final. Dentre os diversos métodos de preparação, os métodos *sol-gel* são simples e requerem baixo investimento em equipamento e treinamento na produção de filmes óxidos, o que torna este método interessante para preparação de filmes em diversas escalas, de industrial à acadêmica. Os resultados apresentados aqui, focaram na preparação de filmes de TiO_2, assim como heteroestruturas deste óxido acoplado a SnO_2. A literatura existente sobre esses materiais é extensa e forneceu ampla base a partir da qual foi desenvolvido o método proposto. O método proposto envolveu o controle de parâmetros como escolha de solventes, composição e concentração das fases, viscosidade, pH, velocidade de deposição, tipo de substrato, entre outros para preparação do sistema de duas fases, e o estudo dos efeitos desse método sobre as características elétricas e estruturais dos filmes produzidos são inéditos. Na aplicação de filmes de TiO_2 em fotocatálise, filmes depositados pelo método proposto atingiram uma maior eficiência na degradação de azul de metileno devido a mudança em mecânismos de drenagem e à formação de canais eletrônicos em heterojunções formadas, observadas também em heteroestruturas. Investigações de filmes de TiO_2 dopados com lantanídeos revelaram novo mecanismo de controle da transição anatase-rutilo assim como um aumento da energia de Urbach relacionado à presença de estados *intrabandgap*. O método de deposição proposto ainda complementa o método convencional com nova gama de parâmetros para elaboração e desenvolvimento em áreas de sensoriamento de gás, com melhor manipulação de sua superfície, dispositivos eletrônicos transparentes tais como transistores de efeito de campo (FETs) e capacitores.

Palavras-chaves: Deposição de filmes finos, *dip-coating*, dióxido de Titânio, bifásico, heteroestrutura.

Abstract

Thin films posses a variety of applications in many fields and technologies and a multitude of methods to prepare such films for these applications. The sol-gel methods have as advantages its simplicity in the production of oxide films and a lower budget requirement for equipment, becoming interesting as deposition method for films in an industrial scale as well as in academic research. The goal of this work was to study the effects and possible advantages and disadvantages of dip-coating deposition via a two-phase system, applying this proposed method to prepare TiO_2 films as well as heterostructures comprised of SnO_2 and TiO_2 as well as explore this method as a doping procedure. The existing literature developed around these materials is extensive and provides ample base from which to experiment with the proposed method. Aiming for the development of a deposition method that may allow for greater control of thin film properties, several parameters were varied such as: solvent choice, composition and concentration of material in phases, viscosity, pH, deposition speed, substrate, and others. The study of the effects of such method in the films electrical and morphological properties is new and results have shown an increased efficiency on the photocatalitical degradation of methylene blue, with draining regimen changing without a change in deposition speed. The investigation of TiO_2 thin films doped with lanthanides has shown a control mechanism in the anatase-rutile transition as well as an increase in the Urbach energy related to intrabandgap states. The proposed deposition method aims to complement the conventional deposition method with a new array of parameters to further develop areas such as gas sensing, with better surface control, and transparent electronic devices, such as field effect transistors (FETs) and capacitors.

Key-words:Thin film deposition, dip-coating, titanium dioxide, bi-phasic, heterostructure.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estruturas de TiO_2 (a) anatase; (b) rutilo 20
Figura 2 – Temperaturas de formação e transição de fases que têm sido observadas para deposição por *dip-coating* 21
Figura 3 – Diagrama esquemático de transição direta, predominante em rutilo (a) e indireta, predominante em anatase (b) 21
Figura 4 – Representação de mudança de carga com vacância de oxigênio em TiO_2 22
Figura 5 – Alteração do *bandgap* efetivo através de dopagem; a) transição direta entre banda de valência e banda de condução; b) presença de estados criados pelos materiais dopantes próximos as camadas e transição a partir de bandas do material original; c) expansão da banda de valência, diminuindo o *bandgap*; d) transição entre níveis de impurezas aceitadoras e a banda de condução; e) transição entre estados dos íons dopantes . . 24
Figura 6 – Molécula de isopropóxido de Titânio ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$)(TTIP) 25
Figura 7 – Representação de mudança de carga com vacância de oxigênio em SnO_2 28
Figura 8 – (a) Vacâncias de oxigênio (tipo-n); (b) Íons intersticiais do metal (tipo-n); (c) Vacância de metal da matriz cristalina (tipo-p); (d) Oxigênio Intersticial (tipo-p). 28
Figura 9 – Processo de solvatação e formação de micelas 29
Figura 10 – Molécula de Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$) 30
Figura 11 – Ramificação a partir da interação de moléculas e partículas em (a) um emaranhamento de polímeros e (b) uma aglomeração de partículas . . . 31
Figura 12 – Esquematização da ligação de íon de metal (Ti) com polietilenoimina (PEI)funcionalizada por ácido carboxílico 31
Figura 13 – Espectros de absorbância observados para diferentes períodos de irradiação da solução de azul de metileno e comparação com absorbância de água deionizada na mesma região do espectro. A temperatura do reator é estabilizada em 22°C (295 K) durante irradiação 32
Figura 14 – Mecânismo de excitação e liberação de radicais e trajetória de degradação em etapas de azul de metileno 33
Figura 15 – Processo de sol-gel *dip-coating* 35
Figura 16 – (a)Esquematização do processo de densificação e (b) diagrama de fluxo na superfície e da solução precursora 35
Figura 17 – Solvatação de íons metálicos 36
Figura 18 – Pontes de $NH_4^+ - O$ ligando íons metálicos 36
Figura 19 – Diferentes regimes de aderência, evaporação e drenagem no processo de *dip-coating*. 37

Figura 20 – (a)Perfil transversal de filme preparado a partir de solução com solvente binário; (b) etapas de perda de solvente durante drenagem 39
Figura 21 – Esquematização comparando os métodos convencional e o desenvolvido por Ceratti e colaboradores 40
Figura 22 – Esquematização comparando o método proposto (topo) e convencional (parte de baixo) de *dip-coating* 41
Figura 23 – Representação esquemática da estrutura de bandas na heterojunção entre TiO_2 e SnO_2 (a) separados; (b) na conjunção dos dois óxidos . . . 42
Figura 24 – Diagrama de bandas e processo de transferência de cargas na interface entre TiO_2 e SnO_2 após excitação por irradiação. Círculos cheios são elétrons e círculos vazios são buracos 43
Figura 25 – Etapas para preparação de soluções precursoras para deposição pelo método convencional 45
Figura 26 – (a)Etapas para preparação de soluções precursoras para deposição pelo método proposto; (b) Solução de TiO_2 com formação de duas fases . . 46
Figura 27 – Etapas para preparação de soluções precursoras para deposição pelo método bifásico com a adição de HNO_3 47
Figura 28 – Etapas para preparação de soluções precursoras de TiO_2 dopadas com lantanídeos 48
Figura 29 – Sistema de deposição *dip-coating* 51
Figura 30 – Fornos para tratamentos térmicos 52
Figura 31 – Amostras de heteroestruturas produzidas com soluções de TiO_2 bifásicas e SnO_2 convencional 53
Figura 32 – Esquematização da: (a) deposição por evaporação resistiva (b) disposição de contatos elétricos 53
Figura 33 – Esquematização do sistema utilizado para degradação de azul de metileno por fotocatálise 58
Figura 34 – Esquematização do sistema utilizado para caracterizações elétricas em criostato 59
Figura 35 – Amostras produzidas com soluções de TiO_2 bifásicas. 62
Figura 36 – Perfis de difração de raios-X das amostras da tabela 1 63
Figura 37 – Difratogramas tratados de filmes depositados com 4 deposições 64
Figura 38 – Dados de transmitância e absorbância das amostras listadas na tabela 1 65
Figura 39 – Esquematização comparando os fluxos e interações nas superfície de ambos os métodos: convencional e bifásico. 67
Figura 40 – Disposição de material sobre substrato. 68
Figura 41 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de amostras expostas apenas a fase I. Mag.: 4000x 69

Figura 42 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de amostras na região II. Mag.: 4000x 69
Figura 43 – Imagens obtidas por microscopia confocal 71
Figura 44 – Absorbância normalizada de amostras com diferente número de camadas e com diferentes alturas da segunda fase. 72
Figura 45 – Degradação de azul de metileno 73
Figura 46 – Medidas de corrente em função da tensão de filmes preparados pelo método bifásico 75
Figura 47 – Medidas de corrente x tensão para filmes de TiO_2 com segunda fase removida/0,3cm sob diferentes condições de pressão. 78
Figura 48 – Perfis de difração de raios-X das amostras TiO_2:Ln; a) Amostras dopadas com itérbio. Perfis de referência: Anatase 01-083-2243; Rutilo 01-089-0552; b)Amostras dopadas com érbio. Perfis de referência: Anatase 01-083-2243; Rutilo 01-089-0552. 80
Figura 49 – Tamanho dos cristalitos em relação à concentração de dopante (as linhas retas são desenhadas apenas como uma guia para os olhos) 81
Figura 50 – Espectros de transmitância de amostras dopadas com itérbio 82
Figura 51 – Varição de absorbância observada antes e depois do período de adsorção 84
Figura 52 – Absorbância normalizada de amostras com diferentes dopagens 85
Figura 53 – Diagrama de bandas na interface de estruturas anatase e rutilo de TiO_2 86
Figura 54 – a) Absorbância de filmes de TiO_2 com diferentes volumes de HNO_3; b) Degradação normalizada ao longo do tempo de filmes dopados 87
Figura 55 – Espectro observado para as amostras antes (marcadas com -A, em linhas negras) e depois (marcadas com -D em linhas vermelhas). Linhas verticais são relacionadas a picos de anatase (vermelho, A) e rutilo (preto, B) 88
Figura 56 – Excitação de corrente fotoinduzida, e decaimento na amostra TiO_2:8at% Yb a partir de 3 diferentes fontes. 90
Figura 57 – Aumento da corrente na amostra de TiO_2:8at% para diferentes temperaturas e fontes de excitação. Dados de absorbância são plotados em preto para comparação. 91
Figura 58 – Decaimento de corrente fotoexcitada ao longo de 10 min para diferentes temperaturas 93
Figura 59 – a) Plot de resistência ao longo do tempo e redução de pontos por RDP; b) Região linear entre 300 e 400s de decaimento 94
Figura 60 – Plot de $ln(slope/T)$ por T^{-1} para filmes de TiO_2 dopados com 2, 4 e 8at% Yb com diferentes fontes de excitação 94
Figura 61 – Perfis de difração de raios-X de amostras preparadas com e sem assistência do surfactante Triton X-100 98

Figura 62 – Perfil de difração de pó de SnO_2 preparado com a adição de 1.6% de Triton X-100, tratados a diferentes temperaturas. Com e sem Triton X-100 tratados a 550°C (a) e tratados a 1000°C (b). 98
Figura 63 – Série de medidas de corrente por tensão para diferentes temperaturas em vácuo obtidas na heteroestrutura Sn/Ti:0 (a) e Sn/Ti:3 (b) 99
Figura 64 – Série de medidas de corrente por tensão para diferentes temperaturas em vácuo obtidas na heteroestrutura Sn/Ti:6 99
Figura A.1 – Software de identificação de picos e cálculo de tamanho de Cristalito pela equação de Scherrer 115
Figura A.2 – Parâmetros de configuração de busca e análise de picos dentro do perfil de DRX 116
Figura B.1 – Resultados de envelope de função. 117
Figura C.1 – Recipiente para deposição impresso em ABS preto 119
Figura C.2 – Imagens do design 3d do copo para deposição *dip-coating* em laboratório 120

Lista de tabelas

Tabela 1 – Amostras com diferentes camadas e altura da 2ª fase (topo). 61
Tabela 2 – Resultados da observação de amostras por microscopia confocal 70
Tabela 3 – Amostras da tabela 1 que foram testadas para fotocatálise. 72
Tabela 4 – Valores de condutância e resistência para as diferentes amostras. 74
Tabela 5 – Amostras preparadas com a adição de HNO_3, a partir de soluções que apresentaram duas fases. 76
Tabela 6 – Amostras preparadas a partir de soluções com adição de HNO_3, que apresentaram duas fases, e que foram caracterizadas eletricamente . . . 77
Tabela 7 – Tangentes encontradas com o *fitting* dos dados de corrente x tensão para equação 7.1 (R^{-1}), das amostras TiO_2:0:9 e TiO_2:3:9 em vácuo e em ar. 77
Tabela 8 – Amostras com diferentes concentrações de itérbio (Yb). Dados de EDX 79
Tabela 9 – Amostras com diferentes concentrações de érbio (Er). Dados de EDX . 79
Tabela 10 – Valores obtidos da análise dos espectros de transmitância 83
Tabela 11 – Amostras de heteroestruturas. Deposição de TiO_2 foi feita com método bifásico. 96

Sumário

Motivação 16

I INTRODUÇÃO 18

1 MATERIAIS INVESTIGADOS 19
1.1 Dióxido de Titânio 19
1.1.1 Dopagem com terras raras 23
1.1.2 Isopropóxido de Titânio (TTIP) 24
1.2 Dióxido de Estanho 26
1.3 Surfactante Não-Iônico: Triton X-100 29
1.4 Azul de Metileno 32

2 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO 34
2.1 *Sol-gel Dip-coating* 34
2.1.1 Gelificação 36
2.1.2 Solvente Binário 38
2.2 Soluções precursoras 39
2.3 Sistemas bifásicos 40

3 HETEROESTRUTURAS 42

II MÉTODOS 44

4 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES 45
4.1 Método de preparação de soluções de TiO_2 45
4.1.1 Método de preparação de soluções bifásicas de TiO_2 46
4.1.2 Método de preparação de soluções bifásicas de TiO_2 com diferentes quantidades de HNO_3 47
4.1.3 Método de preparação de soluções dopadas de TiO_2 48
4.2 Método de preparação de soluções de SnO_2 49
4.3 Soluções com e sem Triton X-100 49
4.4 Preparação de pós e pastilhas 49
4.5 Manipulação de soluções 50
4.5.1 Armazenamento de soluções 50

5 PREPARAÇÃO DE FILMES 51

5.1 Limpeza de substratos . . . 51
5.2 Deposição de filmes . . . 51
5.3 Tratamentos térmicos . . . 52
5.4 Preparação de Filmes de TiO_2 e SnO_2 . . . 52
5.5 Preparação de Heteroestruturas . . . 53
5.6 Deposição de contatos elétricos . . . 53

6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO . . . 54
6.1 Difração de Raios-X . . . 54
6.2 Espectroscopia na região UV-visível . . . 55
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . 56
6.4 EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X) . . . 57
6.5 Fotocatálise . . . 57
6.6 Caracterizações elétricas . . . 59

III RESULTADOS 60

7 FILMES PREPARADOS PELO MÉTODO BIFÁSICO . . . 61
7.1 Diferentes camadas e diferentes 'alturas' . . . 61
7.1.1 Difração de Raios-X . . . 62
7.1.2 Transmitância . . . 64
7.1.3 Observações da morfologia de amostras preparadas . . . 66
7.1.3.1 Microscopia Confocal . . . 68
7.1.4 Aplicações em Fotocatálise . . . 71
7.1.5 Caracterização elétrica . . . 74
7.2 Amostras preparadas com diferentes volumes de ácido nítrico (HNO_3) 75
7.2.1 Caracterização elétrica . . . 77

8 DOPAGEM DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM LANTANÍDEOS ÉRBIO (ER) E ITÉRBIO (YB) . . . 79
8.1 Perfil de difração de raios-X e análise de composição cristalina . . . 79
8.2 Espectro de transmitância para TiO_2 dopado com Yb . . . 81
8.3 Resultados da aplicação dos filmes de TiO_2 dopados na fotocatálise de azul de metileno . . . 84
8.4 Espectroscopia Raman . . . 87
8.5 Caracterizações elétricas por analise de corrente foto-induzida . . . 88
8.5.1 Modelagem do decaimento . . . 92

9 HETEROESTRUTURAS . . . 96
9.1 Filmes de SnO_2 e TiO_2 depositado pelo método bifásico . . . 96

9.1.1 Deposição de SnO_2 com e sem Triton X-100 96
9.1.2 Medidas elétricas 99

10 CONCLUSÕES 101

REFERÊNCIAS 105

APÊNDICE A – *SOFTWARE* DE CÁLCULO DE TAMANHO DE CRISTALITOS ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DE SCHERRER 115

APÊNDICE B – *SOFTWARE* PARA CÁLCULO DE ESPESSURA DE FILMES ATRAVÉS DO MÉTODO DE SWANEPOEL 117

APÊNDICE C – DESIGN DE RECIPIENTE PARA DEPOSIÇÃO POR *DIP-COATING* 119

Motivação

Dip-coating (molhamento) é um método relativamente simples de deposição de filmes finos e de recobrimento de superfícies. Comparando este método com outros métodos de obtenção de filmes finos, este requer equipamentos de fácil acesso e uso e o processo de deposição é de compreensão simples, o que o torna interessante para usos acadêmicos envolvendo investigações de mecanismos e propriedades de materiais na forma de filmes finos e também para usos em maiores escalas como fixação e recobrimento de grandes superfícies. Porém, o método apresenta algumas desvantagens e obstáculos para seu uso, como por exemplo: estabilidade de soluções precursoras, reprodutibilidade das características de amostras obtidas (tanto de filmes quanto de soluções de onde são feitos os filmes), dinâmicas complexas do estado líquido durante a deposição e na cinética química do processo de evaporação e gelificação.

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de sistemas bifásicos para deposição de filmes, proposto neste trabalho, fornece uma oportunidade de lidar com algumas dessas desvantagens e tenta apresentar possíveis novas vantagens, aumentando a gama de aplicações ao introduzir novos parâmetros de controle ao método. Com o controle fino desses novos parâmetros e bom entendimento dos seus mecânismos torna-se possível 1) estabelecer um melhor controle de espessura e homogeneidade, 2) melhor armazenamento de soluções, 3) introdução de componentes imiscíveis, 4) maior eficiência quanto a quantidade de material utilizado e 5) possíveis novos métodos de dopagem.

A pesquisa sobre este método é escassa e focada na quantidade de solução salva (CERATTI et al., 2015), com o intuito de reproduzir resultados, propriedades e características de filmes produzidos normalmente ao invés de explorar novas possibilidades. Esse método também pode ser encontrado na deposição de polímeros (KIM; KIM; PARK, 2018).

O uso de TiO_2 e SnO_2 se baseia na ampla base de produção científica existente e pelo contínuo estudo destes óxidos semicondutores. A heteroestrutura composta por ambos possui aplicações em diversas áreas, com o acoplamento dos materiais resultando em uma atividade fotocatalítica mais eficiente e maior sensibilidade de sensores para detecção de gases do que os materiais isolados. Assim, a proposta aqui envolve:

- Elaborar rotas para síntese de soluções precursoras estáveis e em equilíbrio quando separadas em duas fases em misturas heterogêneas para soluções de TiO_2 e de SnO_2;
- Testar métodos elaborados na deposição de filmes de TiO_2, SnO_2 e heteroestrutura TiO_2/SnO_2;

- Caracterizar e analisar propriedades estruturais, elétricas e ópticas dos filmes depositados, e investigar os efeitos do método elaborado sobre os filmes resultantes.

Para tanto, análises comparativas com filmes depositados pelo método convencional foram feitas, no que diz respeito a diferentes espectros de transmitância, mecanismos de condução de corrente fotoinduzida e existência de diferentes estruturas, fases e interfaces formadas (no caso de heteroestruturas), visando ampliar a gama de possíveis aplicações dos materiais produzidos por esta técnica.

A aplicação do método para a preparação de heteroestruturas pode resultar em aspectos interessantes no crescimento de filmes, considerando as alterações na topologia que podem ser relacionadas ao método proposto, o crescimento mais denso esperado com o menor volume de material depositado e futuras aplicações da heteroestrutura SnO_2/TiO_2 em dispositivos como sensores de gás, dispositivos eletrônicos transparentes e capacitores.

Parte I

Introdução

1 Materiais Investigados

1.1 Dióxido de Titânio

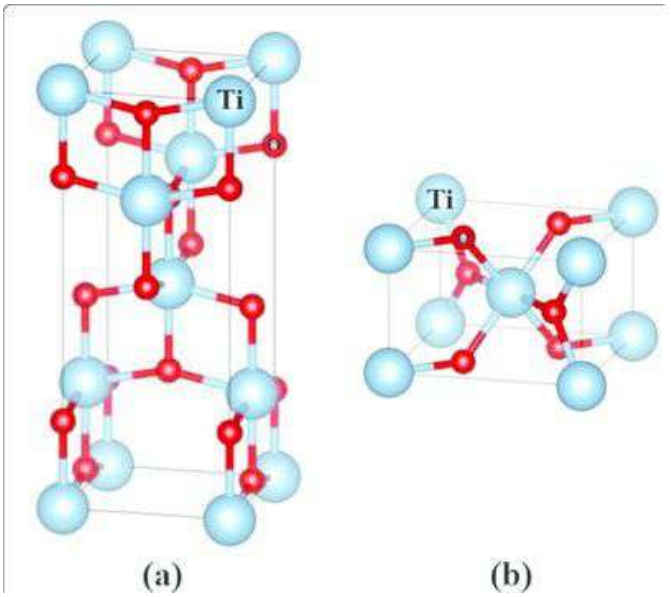
Dióxido de titânio (TiO_2) tem sido foco de inúmeros estudos para uma diversa gama de aplicações, atraindo a atenção na literatura e no uso constante em diversas indústrias por ser um material abundante, estável e atóxico em suas várias formas. Investigações do uso de TiO_2 são diversas: como fotocatalisadores para uso em questões ambientais e na produção de energia renovável através da produção de H_2 (DINCER; ACAR, 2017), para sistemas de sensoriamento de gás (LEE; HWANG, 2006; ZENG; LIU; WANG, 2012), em células solares de ponto quântico ou de corante (KHAREL; ZAMBORINI; ALPHENAAR, 2018; NOZIK, 2002), próteses (HAENLE et al., 2011), recobrimentos anti-bacterianos (JOHNSTON; MA; KIENLE, 1995) entre outros (HAIDER; JAMEEL; AL-HUSSAINI, 2019). O crescente número de aplicações requer uma base também crescente de conhecimento para constantemente analisar resultados e métodos envolvidos na produção de dispositivos e tecnologias.

O estudo das propriedades e características do semicondutor óxido TiO_2 estão relacionados às suas fases e às suas possíveis configurações amorfas e/ou cristalinas. Predominam na literatura os estudos sobre duas principais fases de TiO_2: anatase e rutilo, cujas estruturas são esquematizadas na figura 1. Outras fases ocorrem de forma menos frequente na literatura, como: bruquita, baddeleyita, columbita, TiO_2-B. O interesse reduzido nestas fases cristalinas pode ser atribuído às dificuldades de obtenção, e à base já existente de conhecimento estabelecido para anatase e rutilo (DEWHURST; LOWTHER, 1996).

Essa base já estabelecida de conhecimento é a plataforma a partir da qual novas tecnologias são desenvolvidas, novas propriedades descobertas e novos métodos elaborados. Como abordado neste trabalho, o uso e preparação de TiO_2 na forma de ambas estruturas é uma forma de analisar efeitos do método de deposição proposto ao comparar resultados novos com resultados previamente comprovados e validados na literatura.

A preparação de filmes finos usa dessa base de conhecimento para desenvolver dispositivos e tecnologias como as citadas anteriormente. As propriedades e capacidades de filmes finos dependem de diversos parâmetros: composição, forma de deposição, orientação, textura entre outros. Atributos como esses podem ser resultado da manipulação do material original. Por exemplo, a temperatura de tratamento dos filmes (ZENG et al., 2010), o pH da solução precursora (YUDOYONO et al., 2016), o método escolhido para deposição (KANDIEL et al., 2013) e a presença, e tipo de dopantes (PENG et al., 2019) podem todos influenciar na fase cristalina predominante numa dada amostra de filme fino.

Figura 1 – Estruturas de TiO_2 (a) anatase; (b) rutilo

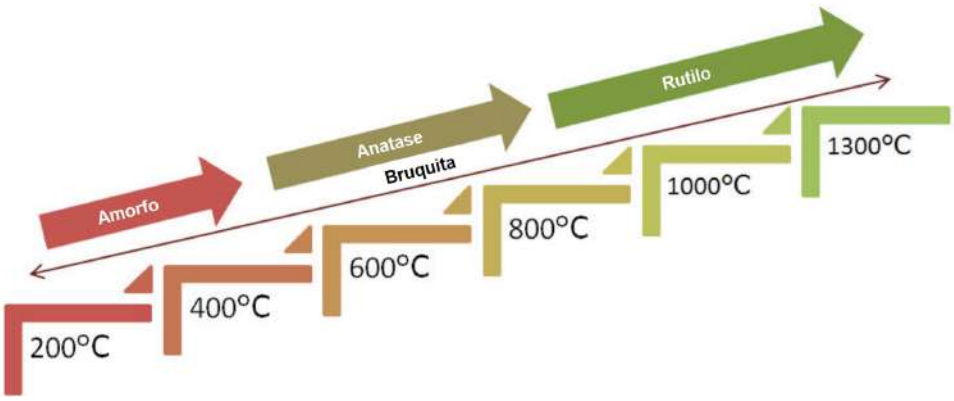


Fonte: JIA et al. (2016).

A fase anatase predomina como um estado metaestável quando amostras são tratadas a temperaturas abaixo de 600 °C. Acima dessa temperatura, TiO_2 passa por um período de transição onde a fase rutilo passa a ser formada a partir dos cristais de anatase (SU; HONG; TSENG, 2004). A estrutura rutilo é mais estável termodinâmicamente e com tratamentos em temperaturas mais altas ou mais longos, passa a predominar nas amostras, com a reorganização de cristais de anatase ou bruquita (BARROS et al., 2008) essa distribuição pode ser vista na figura 2. A energia livre de Gibbs no *bulk* da fase rutilo é menor que a encontrada para a fase anatase, porém a energia de superfície de anatase é menor que aquela de rutilo, ou seja, num dado processo de cristalização a fase anatase inicia nucleação em menores temperaturas e a partir de um volume crítico a formação de cristais de rutilo é favorecida em detrimento do crescimento de cristais de anatase (DING et al., 2010), ainda que de forma metaestável. A transição anatase-rutilo pode ser facilitada ao se reduzir o pH da solução precursora (YUDOYONO et al., 2016), dessa forma a interação entre a superfície do cristal e espécies hidroxilas presentes na solução inibe o crescimento de anatase, favorecendo a fase mais estável (rutilo).

Com o controle de formação de fases do filme é possível escolher qual estrutura será preparada para uma determinada aplicação. Essa escolha depende do conjunto de propriedades: elétricas, ópticas, morfológicas e químicas apresentadas por uma fase. Anatase tem, em temperatura ambiente, *bandgap* indireto em torno de 3,25 eV e uma estrutura tetragonal. Rutilo tem, em temperatura ambiente, *bandgap* direto em torno de 3,0 eV e também possui uma configuração tetragonal (MIKAMI et al., 2000; MIKAMI et al., 2002; BELTRAN et al., 2008; HANAOR; SORRELL, 2011; WU et al., 2020).

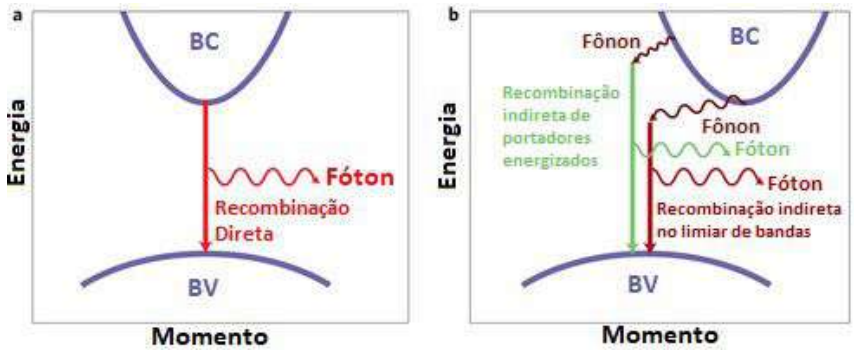
Figura 2 – Temperaturas de formação e transição de fases que têm sido observadas para deposição por *dip-coating*



Fonte: Adaptado de BAKRI et al. (2017).

A figura 3 representa, de modo simplificado, as bandas de valência (BV) e condução (BC) e os eventos de excitação e recombinação no espaço recíproco de TiO_2.

Figura 3 – Diagrama esquemático de transição direta, predominante em rutilo (a) e indireta, predominante em anatase (b)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa diferença na transição, acompanhada da diferença de largura de *bandgap* leva a diferentes propriedades das fases. Enquanto a fase anatase é considerada melhor para aplicações em fotocatalise e sensoriamento de gases, com condutividade elétrica mais eficiente que rutilo (TANG et al., 1994) através das principais faces cristalinas, rutilo é mais utilizado como recobrimento de próteses, pigmento e abrasivos (MIKAMI et al., 2000; HANAOR; SORRELL, 2011).

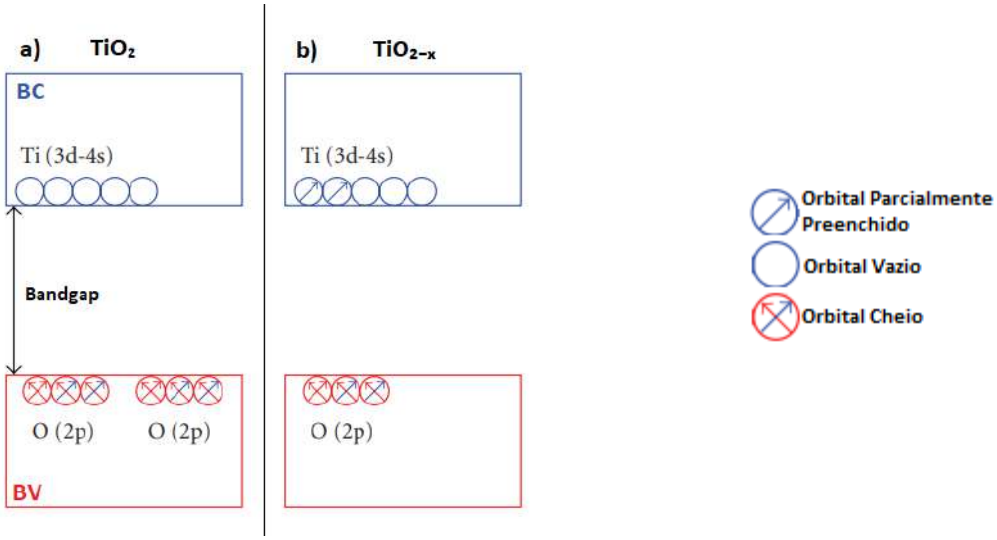
A presença de vacâncias de oxigênio no *bulk* de TiO_2 concede ao material condução de tipo-n, consequência da não estequiometria, que se traduz na fórmula TiO_{2-x}. A vacância de oxigênio implica na presença de impurezas do tipo Ti^{3+} (KALYANASUNDARAM, 2010) no volume (*bulk*) do material. A diferença entre as valências dos átomos de titânio e de oxigênio (4 e 6 respectivamente) e a distribuição desses elétrons pelos orbitais na camada de valência (orbitais 3d e 4s para Ti e 2s e 2p para O) faz com que, num *bulk*

perfeitamente estequiométrico os elétrons não pareados de titânio passem a ser pareados aos da camada de valência do oxigênio, como pode ser observado na figura 4. Com a ausência de um átomo de oxigênio, 2 elétrons do átomo de titânio continuam não pareados e aumentam a densidade de elétrons na banda de condução.

Na estrutura anatase, a face (101) apresenta melhor condução superficial em comparação com o plano (110) de rutilo, que são os planos que apresentam maior intensidade no difratograma das respectivas fases e são através deles que grande parte da condução eletrônica ocorre. A literatura reporta, também, que alta adsorção de oxigênio ocorre nesses planos(TANG et al., 1994).

Anatase ainda apresenta uma vantagem sobre rutilo na aplicação de fotocatalise, além da maior capacidade de interação com gases adsorvidos e maior condução. A transição indireta do *bandgap* faz com que pares elétron-buraco tenham taxa de recombinação mais lenta, permitindo que uma maior quantidade de portadores esteja disponível para realização das reações de redução e oxidação de gases na superfície de filmes e nanopartículas durante a fotocatálise (LINSEBIGLER; LU; JR, 1995).

Figura 4 – Representação de mudança de carga com vacância de oxigênio em TiO_2



Fonte: Adaptado de NIE et al. (2009).

TiO_2 é também frequentemente utilizado em células solares, porém, devido ao seu *bandgap* largo, investigações são geralmente propostas e extensos estudos realizados na tentativa de reduzir esse *bandgap*, introduzindo estados intrabandgap, ou através de fenômenos de *up-conversion*, nos quais fótons de menor energia são combinados para gerar fótons de maior energia para absorção por transições que exigem energia mais alta e/ou por outros materiais.

Nessas tentativas de reduzir o *bandgap* e aumentar o espectro de energia disponível para realização de fotocatálise, além do desenvolvimento de células solares mais eficientes, a introdução de lantanídeos como dopante de dióxido de titânio provou ser uma forma

de alterar as características ópticas do material (ZHANG et al., 2004; OBREGÓN et al., 2013).

1.1.1 Dopagem com terras raras

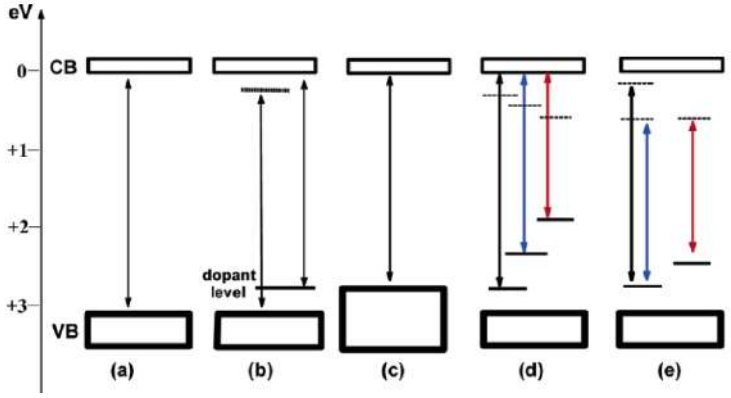
Em aplicações como fotocatalisador e células solares, a engenharia do *bandgap* de TiO_2 busca reduzir esse *bandgap*, conforme já mencionado, para que os processos possam usar da energia disponível na região do espectro visível. A introdução de lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) ao TiO_2 em diferentes concentrações e de diferentes formas mostrou a possibilidade de geração de estados entre bandas de energia, levando a uma separação mais eficiente de portadores de carga, melhor adsorção de gases, capacidade fotocatalítica do filme e capacidade de *up-conversion* do material, com uma maior taxa de combinação de fótons no espectro visível formando fótons com maior energia para aumentar a energia convertida (SERPONE, 2006; RESZCZYŃSKA et al., 2015; MOURÃO et al., 2009; FRANCH et al., 2005; LUO et al., 2011; BHETHANABOTLA; RUSSELL; KUHN, 2017; RESZCZYŃSKA et al., 2016). Novos dispositivos, com TiO_2 dopado, vêm sendo desenvolvidos e estudados, como: sensores de gás, células solares, filtros ópticos, catalisadores para degradação de materiais orgânicos, fotocatalisadores, fotoluminescentes e eletroquímicos (KAZEMI; MOHAMMADIZADEH, 2011; RESZCZYŃSKA et al., 2016; EL-BAHY; ISMAIL; MOHAMED, 2009; KHAREL; ZAMBORINI; ALPHENAAR, 2018; BHETHANABOTLA; RUSSELL; KUHN, 2017).

A figura 5 é uma representação simplificada da engenharia do *bandgap* a partir dos possíveis efeitos de dopagem: expansão das bandas (de valência ou condução), e criação de estados *intrabandgap* profundos ou rasos. Nestes casos, a energia necessária para passagem de um estado a outro é menor e o resultado uma maior energia disponível para fotocatálise e células solares por ser capaz de absorver uma maior porcentagem do espectro de luz emitido pelo sol (SERPONE, 2006; RANJIT et al., 1999).

A dopagem com íons de itérbio (Yb^{3+}) aumenta a área superficial e inibe a transição anatase-rutilo, favorecendo a predominância da fase anatase (SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016). De forma semelhante, dopagem com íons de érbio (Er^{3+}) também inibe a formação de estruturas rutilo a partir de estruturas anatase (LIANG et al., 2006). Esse efeito resulta numa ligeira tendência a aumentar o tamanho de cristalitos de anatase ao inibir a transição para rutilo a maiores temperaturas de calcinação, levando, assim a um aumento da área de superfície, resultando numa melhor atividade fotocatalisadora (SAQIB; ADNAN; SHAH, 2016).

A diferença de raios iônicos dos íons dopantes e da matriz anfitriã (Ti: 140 pm; Yb: 175 pm; Er:175 pm; (SLATER, 1964) e Ti_2^+: 100 pm, Yb_3^+: 100.8 e Er_3^+:103 pm; (SHANNON, 1976)) aumenta a desordem da matriz com dopantes criando tensões e defeitos localizados em diferentes regiões como entre cristalitos ou em sítios substitucionais.

Figura 5 – Alteração do *bandgap* efetivo através de dopagem; a) transição direta entre banda de valência e banda de condução; b) presença de estados criados pelos materiais dopantes próximos as camadas e transição a partir de bandas do material original; c) expansão da banda de valência, diminuindo o *bandgap*; d) transição entre níveis de impurezas aceitadoras e a banda de condução; e) transição entre estados dos íons dopantes



Fonte: Adaptado de SERPONE (2006).

A possível incorporação dos átomos na matriz pode causar expansão ou contração de cristalitos, dependendo da dopagem e do tratamento térmico utilizado (OBREGÓN et al., 2013; RESZCZYŃSKA et al., 2015; RESZCZYNSKA et al., 2012).

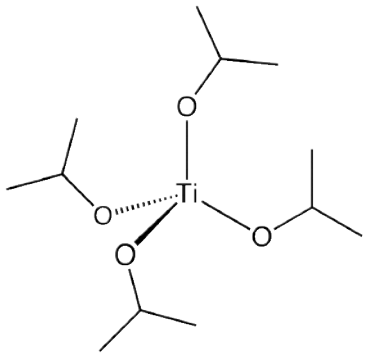
1.1.2 Isopropóxido de Titânio (TTIP)

Em geral, neste trabalho, a preparação de TiO_2 pela rota *sol-gel* começa com a preparaçãode uma solução precursora formada com o uso de isopropóxido de titânio ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$)) (figura 6). Na elaboração de sistemas bifásicos o uso de reagentes já conhecidos e com ampla base literária é importante (HANAOR et al., 2012; TRINO et al., 2018). Um número de reagentes para formação e manutenção do sistema bifásico foram investigados: solventes, co-solventes, surfactantes, aditivos, em geral, com a literatura mais conhecida e bem estabelecida servindo de base para desenvolver métodos e filmes novos.

$TiCl_4$ também pode ser utilizado para produção de uma solução precursora para deposição como reportado em DOCAMPO et al. (2013). O método desses pesquisadores, no entanto, requer a filtragem dos reagentes antes de deposição, adicionando uma nova etapa ao processo de produção e reduzindo o volume final produzido.

TTIP apresenta estabilidade pelo breve período de manipulação, pela ausência de aditivos para armazenamento e a relação entre a quantidade de metal e solvente são suficientes para criar um coloide homogêneo. As reações resultantes do uso de TTIP são explicadas abaixo. Nas reações que se seguem, R representa uma cadeia carbônica genérica que não se altera durante a reação descrita.

Figura 6 – Molécula de isopropóxido de Titânio ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$)(TTIP)



Fonte: imagem por *Smokefoot*, sob CC BY-SA 3.0 disponível em *Wikimedia Commons*.

De forma geral a hidrólise inicial de alcóxidos de titânio segue as reações abaixo para formar dióxido de titânio.

$$Ti(OR)_4 + 4\,H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4 + 4\,ROH \tag{1.1}$$

$$Ti(OH)_4 \longrightarrow TiO_2 + 2\,H_2O \tag{1.2}$$

Mais especificamente, para TTIP:

$$Ti(OCH(CH_3)_2)_4 + 2\,H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4\,(CH_3)_2CHOH \tag{1.3}$$

A reação de hidrólise e formação de TiO_2 ocorre, em grande parte, de forma não estequiométrica. A hidrólise parcial segue:

$$Ti(OR)_4 + XH_2O \longrightarrow Ti(OH)x(OR)_{4-x} + XROH \tag{1.4}$$

Essa reação, no entanto, predomina na ausência de agentes peptizantes e na ausência de catalisadores para a hidrólise (HANAOR et al., 2012). O método utilizado para produção das amostras inclui HNO_3 como agente peptizante (TRINO et al., 2018). A inclusão de HNO_3 como agente peptizante e catalisador de hidrólise faz com que as reações de condensação e precipitação ocorram em menor velocidade. O processo de condensação e precipitação segue a reação abaixo.

$$Ti(OH)x(OR)_4{-}x + Ti(OR)_4 \longrightarrow (OR)_4{-}xTi{-}Ox{-}Ti(OR)_4{-}x + xROH \tag{1.5}$$

De forma semelhante, YOLDAS(1986) mostra que a policondensação hidrolítica depende também da natureza polimérica dos condensados formados pela hidrólise de TTIP, segundo:

$$\mathrm{nTi(OR)_4 + (4\,n + x - y)H_2O \longrightarrow Ti_nO_{2n(x+y)/2}(OH)_x(OR)_y + (4\,n - y)R(OH)} \quad (1.6)$$

Onde n é o número de íons de titânio polimerizados e x e y são os números de grupos OH e OR em uma molécula. O tamanho do polímero (n), assim como o tipo de terminais x e y em $\mathrm{Ti_nO_{2n(x+y)/2}(OH)_x(OR)_y}$ determina o número de óxidos para os quais a molécula degrada de acordo com a reação seguinte:

$$\mathrm{Ti_nO_{2n(x+y)/2}(OH)_x(OR)_y \longrightarrow nTiO_2 + xH_2O + yR(OH)} \quad (1.7)$$

As reações abaixo descrevem processo semelhante ocorrendo a partir da mistura de $\mathrm{Ti(OC_2H_5)_4}$ em uma solução de etanol e água. Novamente o primeiro produto obtido é $\mathrm{Ti(OH)_4}$ e o resultante precipita na forma de sólido (JEAN; RING, 1986).

$$\mathrm{Ti(OC_2H_5)_4 + 4\,H_2O \xrightarrow{C_2H_5OH} Ti(OH)_4 + 4\,C_2H_5OH} \quad (1.8)$$

$$\mathrm{Ti(OH)_4 \xrightarrow{C_2H_5OH} TiO_2\,XH_2O_{(s)} + (2\text{-}x)H_2O} \quad (1.9)$$

A partir desses parâmetros e reconhecendo os mecanismos químicos afetando tanto a estabilidade quanto a homogeneidade das reações de soluções precursoras, o método elaborado foi adaptado de HANAOR et al.(2012) e utilizado para produção de amostras com uma e duas fases.

1.2 Dióxido de Estanho

Dióxido de estanho ($\mathrm{SnO_2}$) é um material de alto interesse tecnológico devido a uma ampla gama de aplicações, tais como sensor de gás, eletrodos transparentes, pigmentação, recobrimento de vidros e cerâmicas, e como pó para polimento (NOGAMI; ENOMOTO; HAYAKAWA, 2002; GU et al., 2004; CARDOSO; LONGO; PAOLI, 2005).

$\mathrm{SnO_2}$ é um semicondutor cujo *bandgap* largo (entre 3,5 e 4,0 eV) cujo valor preciso depende do método de preparação do material (RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998) e

do método de cálculo e análise (JACQUEMIN; ALIBERT; MURCIA, 1972; CHIODINI et al., 2002).

O material é comumente formado em proporção não estequiométrica (SnO_{2-x}) garantindo que vacâncias de oxigênio se formem e sirvam como sítios doadores de elétrons, criando, assim, estados *intra-bandgap*. De forma semelhante, íons intersticiais de estanho também doam elétrons livres para o material. Assim, como semicondutor, SnO_2 apresenta uma maior densidade de elétrons na banda de condução, tornando-o um material com condutividade tipo-n (TERRIER; CHATELON; ROGER, 1997).

A estrutura mais comum de cristais de dióxido de estanho é a configuração rutilo, semelhante à estrutura apresentada na figura 1, com átomos de estanho tomando o lugar de átomos de titânio. Apesar da literatura apresentar com certa consistência a natureza da transição de TiO_2 na fase rutilo como sendo direta, ainda existem debates sobre a natureza da transição de rutilo em SnO_2 (FLORIANO, 2012; FLORIANO et al., 2014).

As semelhanças entre as estruturas de SnO_2 e TiO_2 favorecem a formação de heteroestruturas com pequenas diferenças de parâmetros (BELTRAN et al., 2008), com tais semelhanças servindo para evitar tensões e defeitos na interface das heteroestruturas formadas (LEE; HWANG, 2006). Com as diferenças de estrutura e dimensões sendo pequenas, a diferença mais marcante entre as fases rutilo de TiO_2 e SnO_2 são as principais faces cristalinas desses materiais. Enquanto para SnO_2 a face (101) é a mais termodinamicamente estável, para TiO_2 na fase rutilo a superfície (110) é a principal (LUTTRELL et al., 2014).

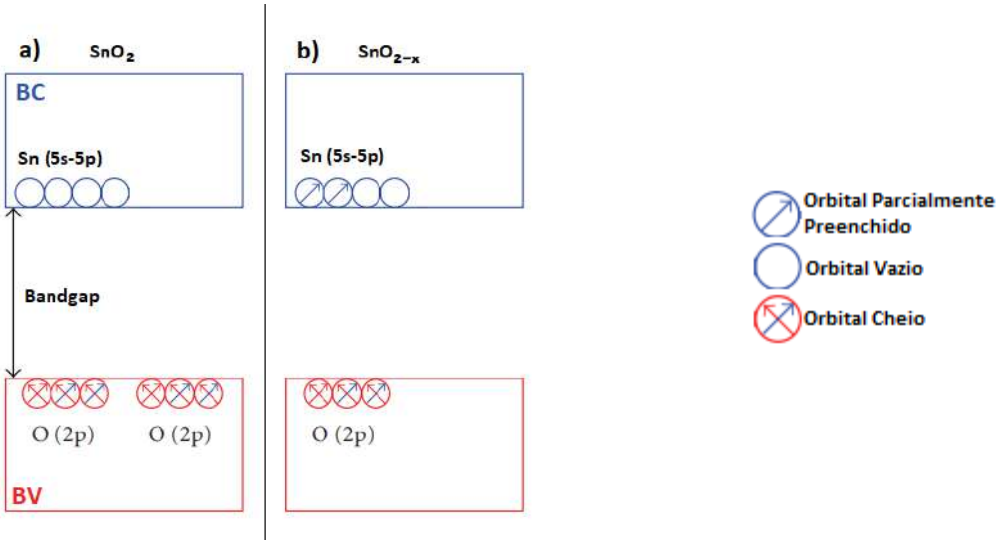
De forma semelhante ao TiO_2, o SnO_2 apresenta condução tipo-n seguindo distribuição esquematizada na figura 7, a qual é montada de forma semelhante à figura 4, porém os orbitais envolvidos são diferentes, enquanto TiO_2 hibridiza 3d e 4s, SnO_2 hibridiza 5s e 5p.

No entanto, dependendo do método utilizado para preparação das soluções e deposição dos filmes, pequenas mudanças estequiométricas devido à adsorção de oxigênio na superfície e entre contornos de grãos, além de possíveis dopagens, podem resultar em grandes diferenças nas propriedades elétricas, mecânicas e ópticas nos filmes finais. Um exemplo que pode ser visto na figura 7 indica o aumento da concentração de elétrons na banda de condução pela presença de vacâncias de oxigênio.

Outra forma de visualizar o aumento da densidade de um tipo de portador devido a um tipo de defeito é mostrado na figura 8, que apresenta quatro situações no *bulk* de um material, como SnO_2 ou TiO_2, que podem causar a liberação de elétrons ou buracos (se tornando sítios doadores ou aceitadores respectivamente) no material.

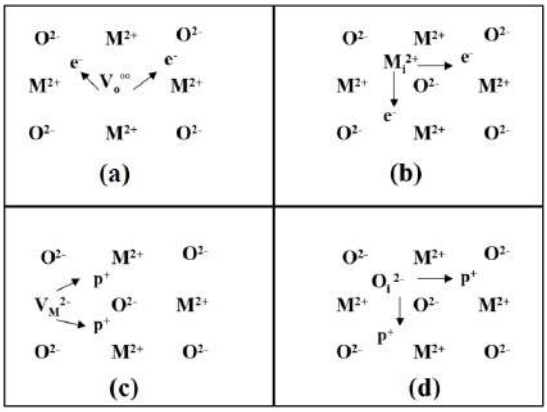
O processo sol-gel vem sendo bastante empregado para deposição de SnO_2 na produção de filmes com unidades básicas nanoscópicas, onde o tamanho da partícula influencia as propriedades ópticas dos materiais, aumentando, inclusive, a eficiência de suas propriedades luminescentes. Assim, SnO_2 tem sido investigado como matriz para

Figura 7 – Representação de mudança de carga com vacância de oxigênio em SnO_2



Fonte: Adaptado de NIE et al. (2009).

Figura 8 – (a) Vacâncias de oxigênio (tipo-n); (b) Íons intersticiais do metal (tipo-n); (c) Vacância de metal da matriz cristalina (tipo-p); (d) Oxigênio Intersticial (tipo-p).



Fonte: GIRAO (2018).

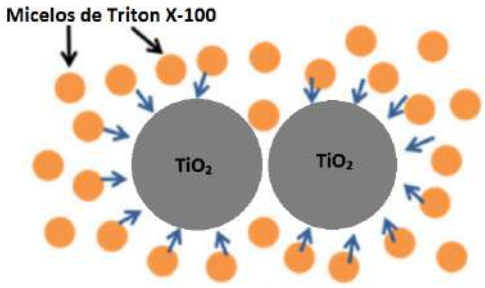
dopagem com íons terras raras (MORAIS et al., 2008; PINEIZ et al., 2010; PINEIZ et al., 2013; NOGAMI; ENOMOTO; HAYAKAWA, 2002).

Outro método que pode ser utilizado para deposição de filmes de SnO_2 é a evaporação resistiva. O processo de deposição pode consistir em evaporar estanho (Sn), recobrindo um substrato isolante e em seguida oxidar o estanho até a formação de SnO_2 (BARREIRA et al., 2020) ou evaporar (MACHADO et al., 2019) SnO_2 diretamente. A formação de SnO_2 a partir do metal não oxidado depende do tempo e temperatura do tratamento térmico.

1.3 Surfactante Não-Iônico: Triton X-100

Surfactantes auxiliam na estabilidade de soluções a partir de ligações intermoleculares que separam e impedem a aglomeração e crescimento de partículas de metais na solução precursora, o que também promove homogeneidade na solução e por consequência, durante a deposição, no filme (YANG; CORTI; FRANSES, 2017). Esse processo de formação de ligações e seu resultado é esquematizado na figura 9, abaixo.

Figura 9 – Processo de solvatação e formação de micelas



Fonte: Adaptado de YANG; CORTI; FRANSES (2017).

O uso de polímeros como surfactantes para deposição de filmes de óxidos metálicos auxilia na homogeneização da deposição pela formação de micelas, o que evita aglomeração de partículas e promove a distribuição de partículas metálicas pelo coloide e a homogeneização da morfologia, além de inibir o crescimento de partículas, impedindo-as de alcançar massa suficiente para iniciar processo de sedimentação (DING et al., 2010; JEAN; RING, 1986; YANG; CORTI; FRANSES, 2017). Dessa forma, agem como dispersantes e estabilizadores.

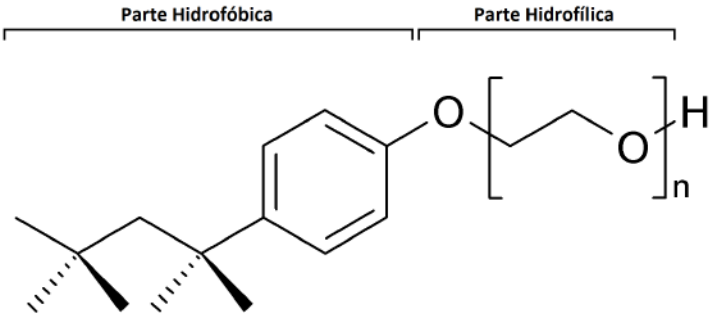
Apesar disso, a introdução de um surfactante em uma solução precursora pode acabar com o equilíbrio alcançado pelos produtos e reagentes já presentes no coloide, perdendo estabilidade na solução precursora. Os materiais utilizados podem começar a interagir e reagir, perdendo características necessárias originais para deposição e adquirindo novas propriedades, possivelmente desnecessárias para uma desejada aplicação. O excesso de aditivos no coloide pode, também, induzir a um aumento de força de depleção e iniciar floculação.

Para a estabilidade e homogeneidade de soluções precursoras e para as etapas seguintes (deposição, tratamento térmico, cristalização) o desafio de atingir um equilíbrio dentro da mistura coloidal limita a escolha de precursores, método de preparação de soluções e influencia todo o processo da formação dos filmes: *coating*, formação de gel, remoção de componentes voláteis e orgânicos, e cristalização.

Abaixo, na figura 10, uma representação do principal surfactante utilizado nas soluções descritas e preparadas neste trabalho.

Um número de diferentes aditivos, surfactantes e solventes foram considerados e

Figura 10 – Molécula de Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$)



Fonte: Do autor.

estudados, neste trabalho, para uso na formação do sistema proposto tais como: *Cetyltrimethylammonium bromide*(CTAB) , *sodium dodecyl sulfate* (SDS) (KUMARI et al., 2010), *polyvinyl alcohol* (PVA), *methoxyethanol* (JAVORIČ; KOSEC; MALIČ, 2000), Triton X-100 (GHAEMI; GHAFOURI; NESHATI, 2006), *chloroform* (CF), *chlorobenzene* (CB), *dichlorobenzene* (DCB), *Xylene* (XYL) (KIM; KIM; PARK, 2018) e *polyethileneimine* (PEI) (WU et al., 2002) entre outros. Todos os reagentes citados aparecem na literatura relacionados a deposição sol-gel ou à estabilidade de sistemas bifásicos.

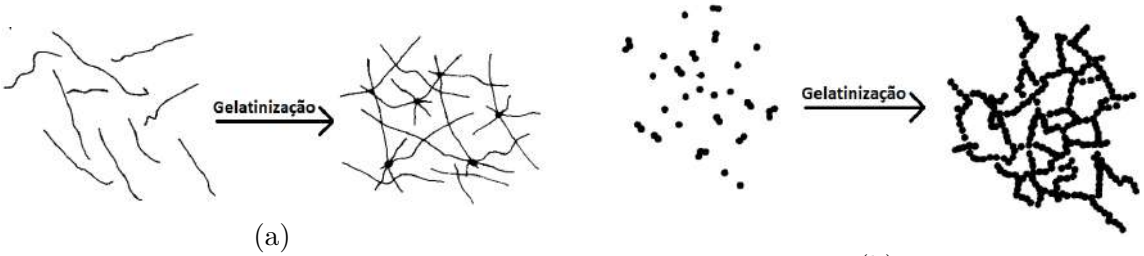
Para este trabalho, Triton X-100 (figura 10) foi o surfactante utilizado para grande parte das soluções propostas e preparadas em laboratório. A escolha desse surfactante para este trabalho é resultado de estudos prévios, facilidade de aquisição, não toxicidade e extensa base literária. Triton X-100 também é um dos surfactantes não-iônicos mais utilizados como dispersante, com boa estabilidade em temperatura ambiente e facilidade de degradação e eliminação na aplicação de tratamentos térmicos (SAIEN et al., 2011).

A eliminação de componentes voláteis que se dá através de tratamentos térmicos intermediários, ocorre em etapas com o surfactante, como descrito por MITSUDA; KIMURA; MURAHASHI(1989). Inicialmente, com tratamentos curtos (cerca de 10 min) e a temperaturas mais baixas (cerca de 250 °C), há a degradação do surfactante e quebra da parte hidrofílica em monômeros. Essa quebra, com o contínuo aquecimento, leva a oxidação dos átomos de carbono e os monômeros são eliminados na forma de gases. Desta forma, eles são eliminados antes da formação de cristalitos. A eliminação completa dos componentes do surfactante introduzido ocorre apenas com temperaturas mais elevadas e tratamentos mais longos (segundo MITSUDA; KIMURA; MURAHASHI (1989) cerca de 450 °C por 30 min). A eliminação da fase hidrofóbica se dá, então, de forma semelhante, com a quebra de ligações entre átomos de carbono e oxidação a partir do oxigênio da atmosfera. Esses mesmos autores explicam que em uma atmosfera inerte não ocorre a degradação de polímeros.

Com a presença de um surfactante polimérico, o processo de gelatinização da solução segue um processo intermediário entre a aglomeração de partículas coloidais e o

emaranhamento de polímeros, como é exemplificado, na figura 11. A figura 11(a) representa o emaranhamento que ocorre entre polímeros durante evaporação do solvente da solução. Em uma solução aquosa sem aditivos poliméricos, a figura 11(b) representa a aglomeração de partículas que resulta da secagem durante a deposição. Mais detalhes sobre como ramificações e como elas podem influenciar nas características e propriedades de uma amostra de sólido podem ser encontrados na seção 2.1.1.

Figura 11 – Ramificação a partir da interação de moléculas e partículas em (a) um emaranhamento de polímeros e (b) uma aglomeração de partículas

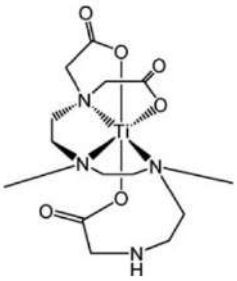


(a) (b)

Fonte: adaptado de HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI (1995).

A interação entre pares de elétrons de elementos da cadeia e cátions metálicos forma complexos covalentes. Metais como titânio podem, com esse conhecimento, ser estabilizados por ligações com polímeros como é demonstrado na figura 12, abaixo, onde titânio se liga através de ácido carboxílico com polietilamina.

Figura 12 – Esquematização da ligação de íon de metal (Ti) com polietilenoimina (PEI)funcionalizada por ácido carboxílico



Fonte: SCHNELLER et al. (2013).

Deposições Assistidas por Polímeros (DAPs) resultam em complexos estáveis entre óxidos metálicos e os polímeros com os quais formam ligações covalentes. Essa estabilidade apresenta uma vantagem sobre a deposição de soluções baseadas em alcóxidos, pois, a degradação e evaporação de polímeros ocorre apenas a altas temperaturas, durante o tratamento térmico final. Isso evita que a diferença de temperatura de ebulição entre diferentes alcóxidos em uma mesma solução crie pequenas diferenças de estequiometria

durante deposição e secagem, que acabam por afetar a homogeneidade e morfologia do filme.

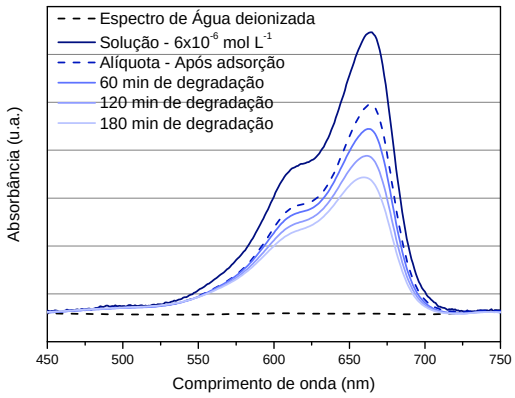
1.4 Azul de Metileno

Azul de Metileno (MB), cuja estrutura molecular pode ser vista na figura 14(b), é um corante com espectro de absorção bem conhecido na literatura, e que é comumente utilizado na investigação de propriedades fotocatalisadoras de diversos materiais. Para uso em experimentos de fotocatálise neste trabalho, azul de metileno é diluído em um volume de água e em seguida o material a ser estudado é submergido nessa solução e, enquanto submergido, irradiado com feixes de luz energéticos o suficiente para que ocorra degradação do pigmento. Enquanto o máximo do espectro de absorção de azul de metileno é encontrado em 670 nm, a irradiação ocorre, geralmente, abaixo de 350 nm (DINH et al., 2019).

A figura 13 apresenta os espectros da solução de azul de metileno e etapas de degradação do pigmento por fotólise. O experimento de degradação ocorre como descrito na seção 6.5. Como neste caso não é utilizado fotocatalizador, a degradação observada ocorre através da irradiação direta das moléculas de pigmentos e moléculas de água.

A degradação do pigmento, descrita na figura 14 explica a redução da absorbância com a redução da concentração do pigmento na solução. Para comparação, na imagem da figura 13 a linha tracejada preta mostra a absorbância observada para água deionizada. Degradações mais eficientes e/ou mais longas, ou irradiações mais energéticas tendem a levar a uma maior transparência da solução estudada.

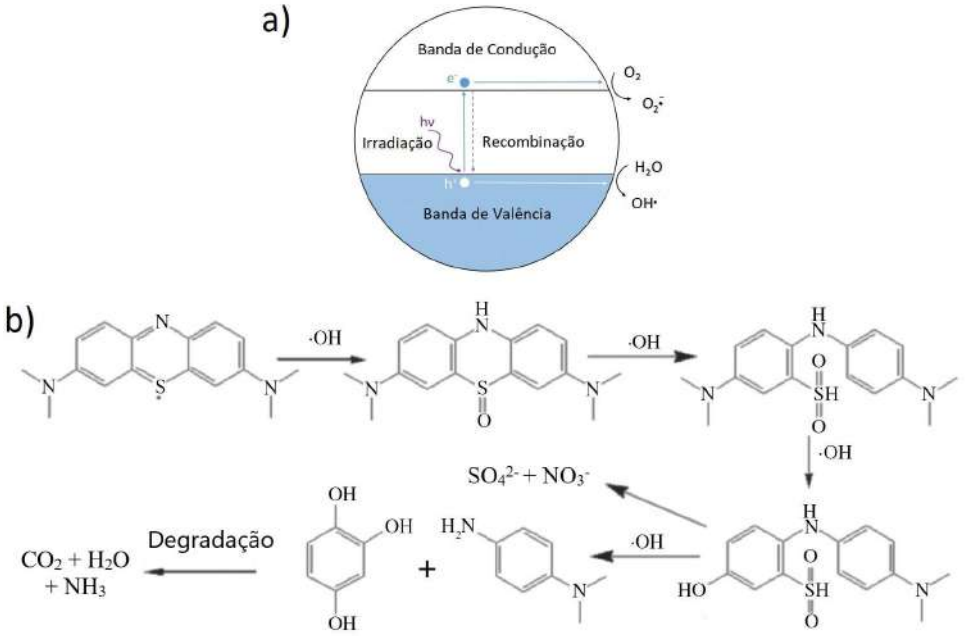
Figura 13 – Espectros de absorbância observados para diferentes períodos de irradiação da solução de azul de metileno e comparação com absorbância de água deionizada na mesma região do espectro. A temperatura do reator é estabilizada em 22°C (295 K) durante irradiação



Fonte: do autor.

A figura 14(a) esquematiza como o fotocatalisador providencia os elétrons e buracos para a reação de degradação diagramada em 14(b). A sequência de degradações que levam a molécula de azul de metileno a se decompor e à solução se tornar mais transparente é devido aos produtos da degradação, uma mistura de gases e água (WANG et al., 2018).

Figura 14 – Mecânismo de excitação e liberação de radicais e trajetória de degradação em etapas de azul de metileno



Fonte: adaptado de LABHANE; SONAWANE; SONAWANE (2018).

A aplicação de ambos os semicondutores como fotocatalisadores encontra um aspecto negativo relacionado ao *bandgap* largo (MATHEWS et al., 2009; YU; ZHAO; ZHAO, 2001), porém, um número de propriedades vêm sendo estudadas para tornar a aplicação desses materiais mais viáveis. Por exemplo, com a dopagem desses materiais é possível introduzir estados *intrabangap* que tornam ambos materiais mais eficientes com a maior concentração de portadores de carga livres para realizar as reações em interações com poluentes e/ou corantes no ambiente (BORLAF et al., 2014; MACHADO et al., 2019) e a formação de heteroestruturas também é uma forma de melhorar a eficiência de dispositivos montados para tais aplicações (KANAI et al., 2004; OHSAKI et al., 2006). Ambas formas são investigadas neste trabalho.

2 Método de deposição

2.1 *Sol-gel Dip-coating*

A deposição por *dip-coating* é amplamente empregada em diferentes escalas, da pesquisa científica ao nível industrial. Alguns detalhes do processo podem ser observados na esquematização do processo na figura 15, e ainda mais adiante, nas figuras 16(a) e 16(b). Segundo BRINKER; HURD (1994) este processo pode ser dividido em 3 etapas:

1. Imersão e tempo de submersão: um substrato é inserido em uma solução precursora a uma velocidade constante e a imersão é seguida por um intervalo de tempo em que o substrato se mantém submerso, interagindo com a solução precursora.

2. Deposição e drenagem: ao arrastar o substrato para fora e para cima do recipiente da solução precursora a uma velocidade constante, parte do fluido que adere à superfície do substrato vence a tensão superficial da solução e outra parte é drenada de volta ao recipiente, formando uma camada fina de gel na superfície do substrato.

3. Evaporação: o solvente presente na camada fina aderida ao substrato começa imediatamente a evaporar quando exposto ao ar, densificando o material.

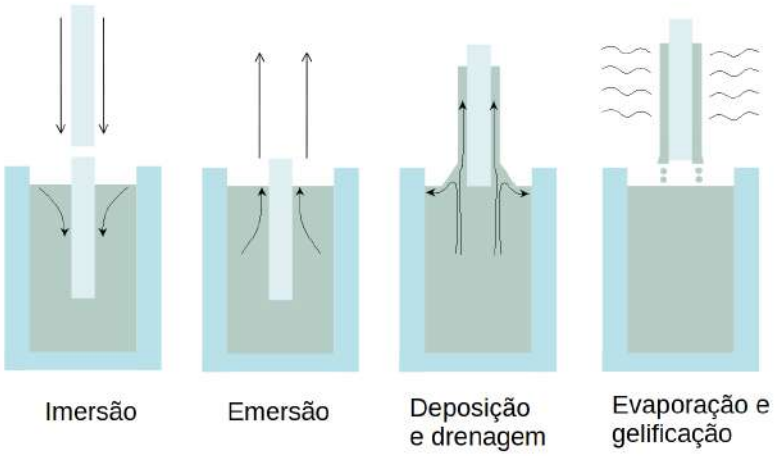
Ainda que o processo envolvido no método e os equipamentos necessários sejam simples, os fenômenos microscópicos e reações químicas pertinentes às minúcias do processo, no entanto, são complexas.

A figura 16(a) apresenta uma esquematização dos principais fatores responsáveis pelo processo de formação de camadas sólidas advindas da solução precursora sobre substratos, para futuro tratamento térmico e formação de filmes finos cristalinos. Isso é retomado na figura 16(b), onde tem-se um diagrama do fluxo da solução precursora próximo ao ponto de estagnação.

Na figura 16: U_0 é a velocidade de remoção do substrato, S o ponto/linha/superfície de estagnação (onde se atinge equilíbrio entre o fluxo que adere ao substrato e o fluxo que retorna ao banho de *sol-gel*), δ o fluxo total, h a espessura do fluxo junto ao substrato, ρ e η a densidade e viscosidade do *sol-gel*, respectivamente e g a gravidade. Conhecendo esses fatores, pode-se controlar finamente o produto final da deposição e acompanhar o processo de deposição.

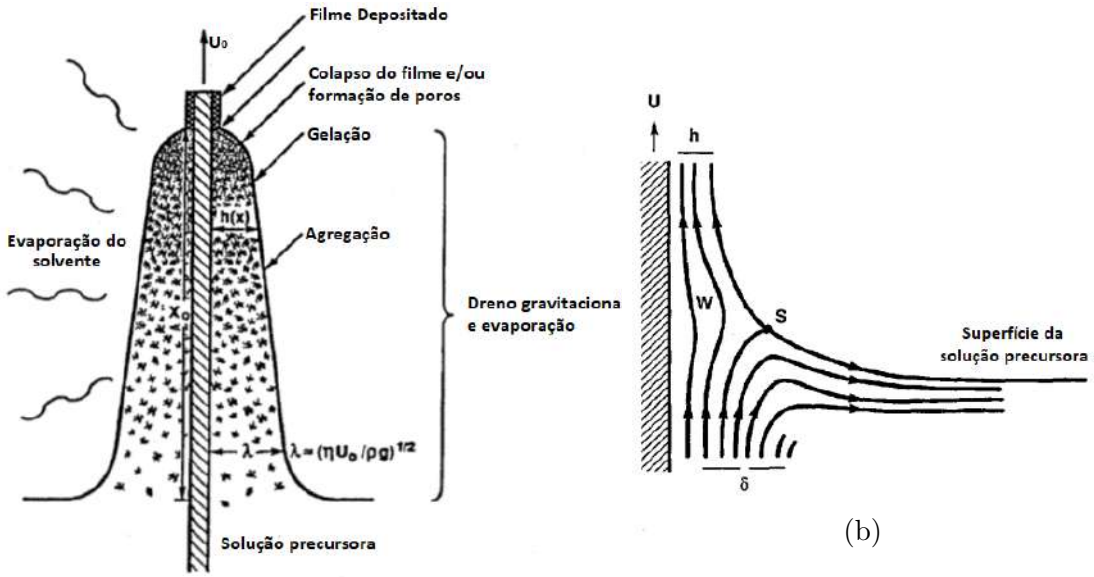
As reações presentes que ocorrem para estabilizar a solução coloidal que contém, como solvente, água, seguem as etapas:

Figura 15 – Processo de sol-gel *dip-coating*



Fonte: adaptado de BRINKER; HURD (1994).

Figura 16 – (a)Esquematização do processo de densificação e (b) diagrama de fluxo na superfície e da solução precursora



Fonte: adaptado de BRINKER; HURD (1994).

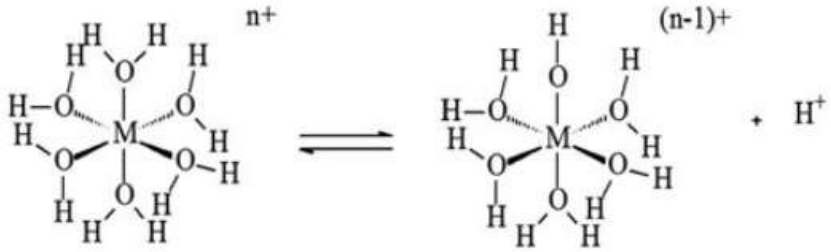
1. Com reagentes dissolvidos em água, os íons metálicos são protegidos de hidrólise pela formação de complexos carboxilatos estáveis ou por solvatação (mostrado na figura 17).

2. A formação de uma fase *gel* viscosa e amorfa constituida por aglomerados de partículas ou emaranhados ocorre com a evaporação do solvente (esses aglomerados formam emaranhados similares aos esquematizados na figura 11).

3. A estrutura *gel* consiste idealmente de materiais voláteis ou que podem ser facilmente eliminados durante tratamento térmico. Muitos dos metais são ligados um ao outro por pontes de carboxilato-amonia ($NH_4{}^+ - O_2C$) como na figura 18.

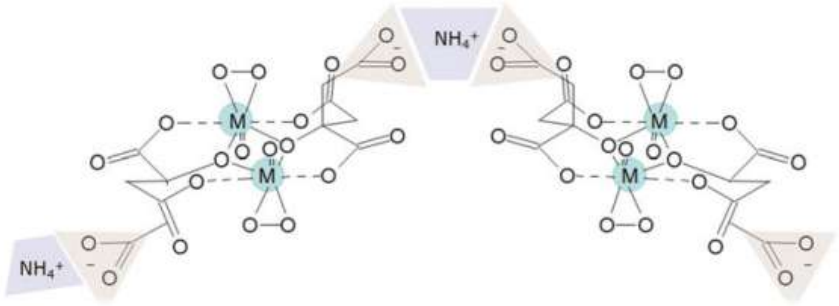
4. Durante o tratamento térmico, as pontes $NH_4{}^+ - O_2C$ se desfazem, deixando para trás os óxidos metálicos e carbonatos para formar uma fase sólida compondo o filme fino.

Figura 17 – Solvatação de íons metálicos



Fonte: Adaptado de SCHNELLER et al. (2013).

Figura 18 – Pontes de $NH_4{}^+ - O$ ligando íons metálicos



Fonte: Adaptado de SCHNELLER et al. (2013).

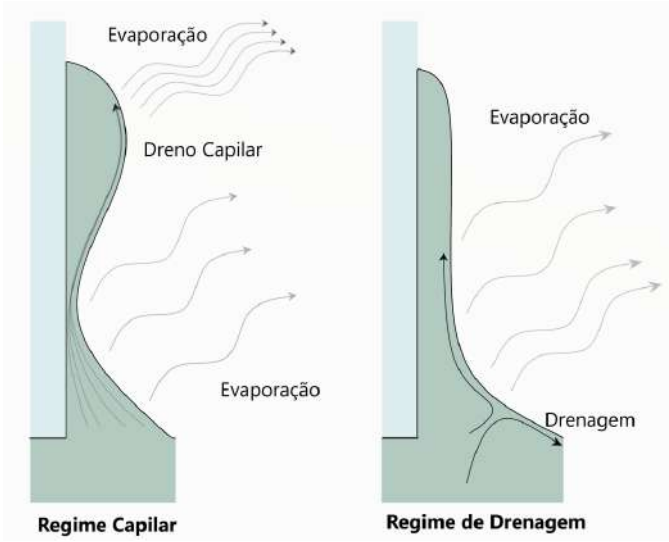
2.1.1 Gelificação

O processo de evaporação de solvente pode ser separado em 4 partes, segundo BRINKER; SCHERER (2013), resultando na formação de um gel. Em um primeiro momento, a taxa de evaporação por unidade de área é constante e independe do tempo. Isso pode ser interpretado como a evaporação de uma camada mais externa de solvente que não interage com a superfície e forças capilares e eletrostáticas do material sendo depositado. Porém, mesmo com o estreitamento dessa camada de solvente e com o surgimento da superfície do material depositado, a velocidade de evaporação e perda de solvente pode se manter constante pela difusão de solvente através do material paralelamente a superfície.

A velocidade de deposição, ou a velocidade da remoção do substrato de uma solução

precursora afeta diretamente a disposição do filme depositado. Porém, além da velocidade de deposição é importante ressaltar a velocidade de evaporação de solventes em relação à velocidade de deposição. Enquanto velocidades maiores são singularmente responsáveis pelo dreno de volume da solução, o que a literatura denomina de regime de dreno, representado na figura 19(a), menores velocidades permitem que parte da solução já exposta ao ar comece a evaporar, com esse fluxo de solventes para fora do volume depositado, a força capilar exercida pela perda de solvente resulta numa segunda força de dreno para fora da solução precursora. Representado na figura 19(b), esse regime chamado de regime de dreno capilar, favorece o crescimento de estruturas em direção normal à superfície de substratos planos devido ao aumento de fluxo de evaporação com o aumento de área de superfície.

Figura 19 – Diferentes regimes de aderência, evaporação e drenagem no processo de *dip-coating*.



Fonte: adaptado de FAUSTINI et al. (2010).

Nesse espectro de forças causadas pela tensão superficial da solução, forma-se uma superfície que delimita o volume drenado do volume depositado (na figura 16(b)).

O caminho de partículas sobre o substrato durante deposição segue uma sequência de tentativas de estabelecer uma ligação física (fisissorção) e química (quimissorção). A primeira é estabelecida por forças eletrostáticas, estas podem ser quebradas facilmente e geralmente o são para que o material possa se rearranjar e formar cristais durante tratamentos térmicos ou longo períodos de tempo (CHOUDHURY; CHOUDHURY, 2013; BAKRI et al., 2017).

Energia é fornecida para quebrar ligações mais fracas, o que faz com que, em geral, apenas ligações mais fortes que a energia fornecida sejam mantidas. Existe também a chance de que partículas formem ligações ao acaso, auxiliando na aderência de filmes e futura nucleação de cristalitos. Como essas ligações dependem de energia para se estabelecer, quando esta energia não está disponível, as ligações dependem do acaso.

2.1.2 Solvente Binário

O processo de deposição depende da evaporação de solventes, dispersantes e outros reagentes que compõem o colóide. Em muitos casos a solução precursora pode ser composta por um solvente e um material disperso (SCHNELLER et al., 2013), porém, geralmente é composta por um solvente (por exemplo: água deionizada) e um co-solvente (por exemplo: isopropanol), nesses casos a solução pode ser considerada um fluido binário, o qual apresenta diferentes pressões de vapor e diferentes tensões superficiais.

Essa diferença de características acarreta num perfil topológico diferente durante a deposição. Tal diferença também pode causar a evaporação e perda de volume da solução percursora de apenas uma das substâncias (solvente ou co-solvente). Com a perda de volume, as quantidades, concentrações e proporções da solução são alteradas, modificando também o nível de saturação de uma mistura, podendo ocasionar a formação de uma mistura heterogênea.

A figura 20 representa a mudança de espessura de um filme, causada pela diferença na volatilidade de solventes. Os solventes: propanol e água em proporção de 1 para 1, evaporam em diferentes velocidades, com propanol evaporando mais rapidamente. Essa diferença faz com que o perfil de espessura possua regiões onde a drenagem por evaporação e pelo fluxo gerado pela tensão superficial formem uma linha 'falsa' de drenagem (x_2 na figura 20) (BRINKER et al., 1992).

O que se tem então é uma região de rápido colapso e gelificação entre 0 até x_2, e a partir daí, com a redução do conteúdo de propanol, a espessura passa a reduzir mais lentamente até a linha de drenagem x_1. A espessura do filme é equivalente a cerca de 240 nm multiplicado pela *fringe order*, que corresponde à frequência de franjas de interferência para medidas de reflexão de raios-X, ou seja, um maior número de franjas indica uma maior espessura (BARNETT, 2007; HOLY et al., 1993).

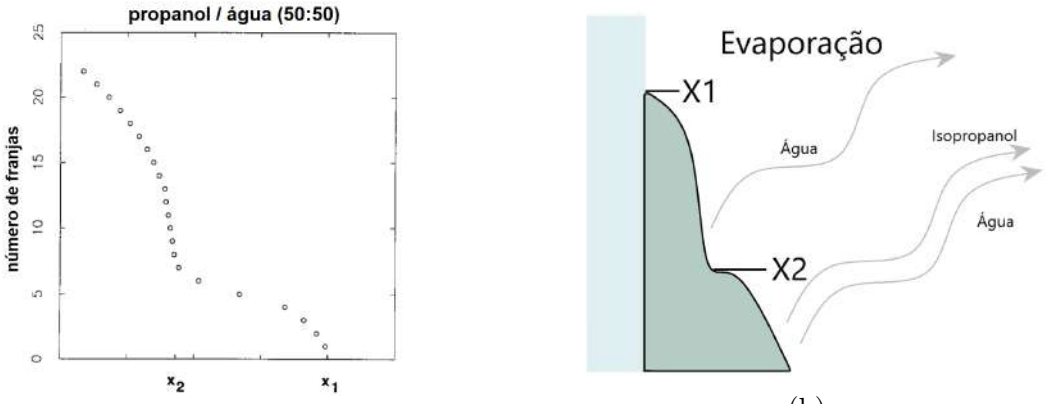
Como visto anteriormente a evaporação e perda de volume de uma das substâncias, gera forças capilares que podem ser responsáveis por drenar solventes ao longo da superfície do substrato ou do filme. Essas forças capilares competem com forças de adsorção para reter o fluxo resultante e manter parte do material onde foi inicialmente depositado.

O fluxo de solventes se dá em direção a regiões de maior pressão capilar, porém, especulando que por toda uma amostra depositada o tamanho de partículas se mantém relativamente o mesmo, com a aplicação de tratamentos térmicos intermediários e exposição do filme à atmosfera é possível criar um gradiente de concentração de solvente que resulta na sua expulsão do filme depositado.

Após evaporação do solvente, o volume do gel continua a diminuir até alcançar um ponto em que as tensões no material são balanceadas com as pressões capilares causadas pela evaporação dos fluidos.

Aproximando-se ao fim da evaporação o fluido restante presente no gel é levado a

Figura 20 – (a)Perfil transversal de filme preparado a partir de solução com solvente binário; (b) etapas de perda de solvente durante drenagem



(a) (b)

Fonte: (a) adaptado de BRINKER et al. (1992); (b) do autor.

recuar para dentro de poros e cavidades do material, aumentando a área de superfície do fluido e acelerando a deposição. A partir da hipótese que filmes produzidos são porosos, ou que possuem uma grande superfície relativa de contorno de grãos, podemos considerar que uma grande parte de material depositado é agregado nessas regiões. Se considerarmos que a deposição gera regiões com diferentes alturas, podemos considerar também que com as deposições seguintes, as dimensões dessas depressões afeta quanto do material depositado continua aderente ao filme após deposição e o quanto é drenado de volta. Esse mecanismo é encontrado em forma semelhante para poros.

2.2 Soluções precursoras

Para elaboração de uma solução precursora a partir de TTIP, o método de HANAOR et al.(2012) foi adaptado para os propósitos deste trabalho de acordo com orientações e diretrizes de SCHNELLER et al.(2013) para produção de soluções.

As orientações para sistemas aquosos, baseados em carboxilados, alcóxidos e metalo-orgânicos foram estudados para aplicação na elaboração.

Algumas das orientações mais pertinentes são listadas abaixo.

Para sistemas precursores aquosos:

1. Reagentes iniciais devem ser solúveis em água ou reagir e formar produtos que são solúveis em grande quantidade em água.

2. Todos os reagentes presentes na solução, ligantes, aditivos e surfactantes devem se decompor durante tratamento térmico para formar o material desejado.

3. Para manter a estabilidade da solução e permitir a deposição por molhamento, contraíons e ligantes não devem deteriorar de forma a limitar tais propriedades de molhamento.

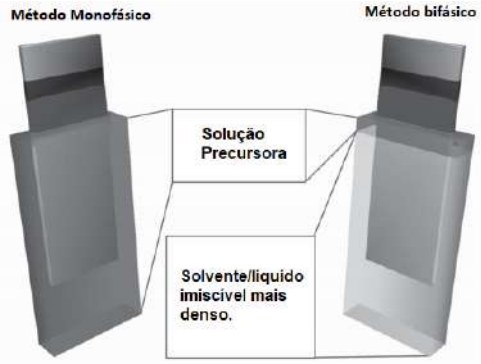
Utilizando TTIP, temos uma solução fácil para o primeiro item com a formação de TiO_2 com a hidrólise de TTIP em água catalisada por HNO_3. Para manter o material dissolvido 2-isopropanol é utilizado como co-solvente.

O segundo item limita o uso de sais para aqueles compostos, em sua maioria, por oxigênio, carbono e nitrogênio. Esses átomos podem ser removidos através de calcinação por reagirem de forma mais volátil e serem expelidos do material e da amostra como gases.

2.3 Sistemas bifásicos

A deposição por *dip-coating* com duas fases foi proposta por CERATTI et al.(2015), com o intuito de reduzir material aplicado para deposição e obtenção de filmes de mesma qualidade. Em seu trabalho, são empregados líquidos pesados (como: perfluorodecaína e mercúrio) para empurrar a solução precursora a ser depositada para cima, de forma que apenas uma fina camada dela é necessária para completamente tocar o substrato. Isso é apresentado na figura 21.

Figura 21 – Esquematização comparando os métodos convencional e o desenvolvido por Ceratti e colaboradores



Fonte: Adaptado de CERATTI et al.(2015).

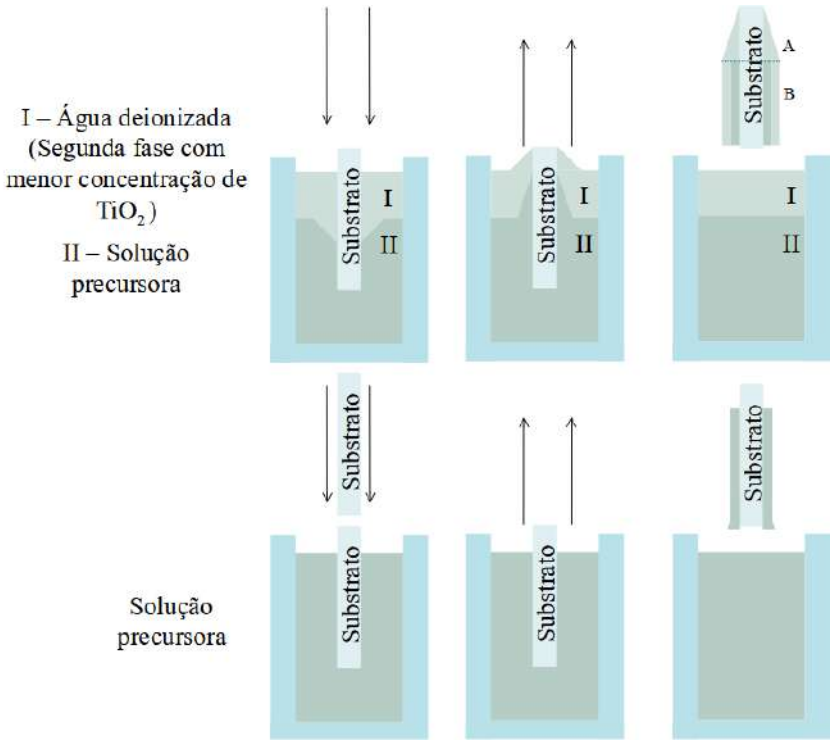
Os líquidos mais pesados utilizados por eles foram escolhidos de forma que não interajam com o substrato, para que não estabeleçam ligações e aderência ao substrato durante a deposição.

É possível estabelecer semelhanças com o método de deposição Langmuir-Blodgett (ROBERTS, 2013), no qual o material a ser depositado em um substrato repousa sobre um fluido inerte. Essa interação (ou ausência dela) entre os materiais a serem depositados e liquídos de suspensão servem para manipular a morfologia e superfície de filmes e

recobrimentos depositados por ambos métodos.

Em comparação, o método proposto no presente trabalho, introduz a separação de fases como um parâmetro para alterar o método de deposição. O método proposto por Ceratti introduz uma fase que, mais densa, se mantém ao fundo do recipiente, forçando a solução precursora com o material a ser depositado ao topo. O método proposto neste trabalho posiciona a solução precursora ao fundo, regulando a altura da segunda fase como parâmetro de deposição, semelhante à velocidade de deposição, rugosidade do substrato, viscosidade, entre outros. A figura 22 esquematiza e compara o método bifásico proposto no presente trabalho e o método convencional.

Figura 22 – Esquematização comparando o método proposto (topo) e convencional (parte de baixo) de *dip-coating*



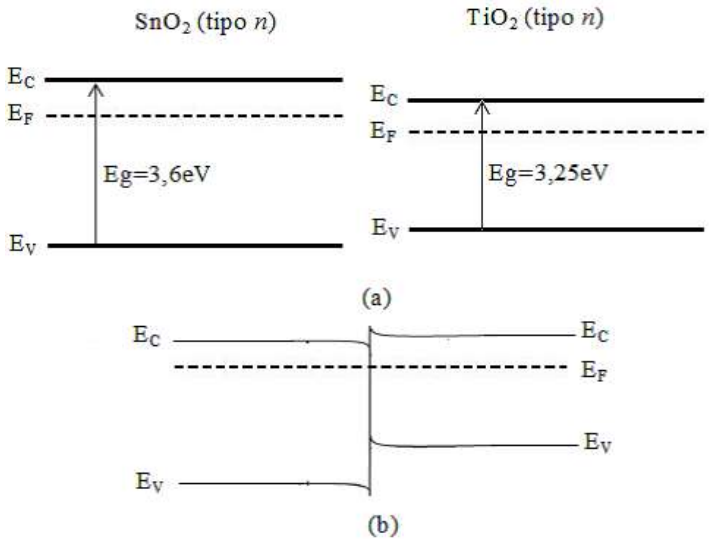
Fonte: do autor.

3 Heteroestruturas

Uma heteroestrutura surge na interface de dois materiais de estruturas e parâmetros de rede semelhantes. Por exemplo, a heteroestrutura TiO_2/SnO_2 é formada quando ambos os materiais se encontram na configuração rutilo. Neste caso, BELTRAN et al. (2008) reporta a diferença entre dimensões semelhantes das células unitárias desses dois compostos em torno de 5%.

A interface estabelece um caminho de condução que altera a distribuição de possíveis estados de energia de defeitos localizados próximos à interface. Essa alteração de densidade de estados, causada pela nivelação dos níveis de Fermi cria um encurvamento nas bandas de condução e de valência de ambos materiais como representado na figura 23, a seguir.

Figura 23 – Representação esquemática da estrutura de bandas na heterojunção entre TiO_2 e SnO_2 (a) separados; (b) na conjunção dos dois óxidos

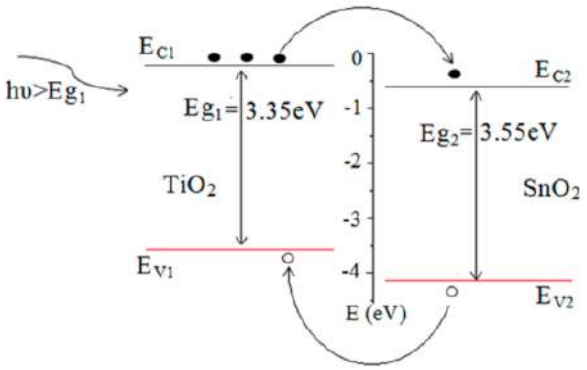


Fonte: Adaptado de FLORIANO et al. (2014).

Tem sido reportado que a heteroestrutura TiO_2/SnO_2 apresenta uma melhora no efeito fotocatalítico e de sensoriamento de gás (YANG et al., 2002; KANAI et al., 2004). A diferença de energias e afinidades eletrônicas dos materiais e as dimensões próximas levam a um mecanismo de separação de portadores que aumenta o tempo de vida de pares elétrons-buraco. A separação de cargas é esquematizada na figura 24.

De acordo com FLORIANO et al. (2014), a irradiação da heteroestruturas com energias entre os diferentes *bandgaps* forma um gradiente de densidade de portadores. Com um maior número de portadores no material exposto ao ambiente, neste caso dióxido de titânio, a separação de cargas descrita acima leva a um aumento no número de sítios na superfície do dispositivo em que reações de fotocatálise ou adsorção de gás podem ocorrer.

Figura 24 – Diagrama de bandas e processo de transferência de cargas na interface entre TiO_2 e SnO_2 após excitação por irradiação. Círculos cheios são elétrons e círculos vazios são buracos



Fonte: FLORIANO et al. (2014).

Quanto ao crescimento de filmes na forma de heteroestruturas, a proximidade entre dimensões quando ambos materiais se encontram na forma rutilo favorece o crescimento da mesma fase em material depositado sobre o outro material. O crescimento, dessa forma, reduz a tensão criada quando os materiais crescem em fases incompatíveis (BELTRAN et al., 2008).

Como uma forma de engenharia de bandas de energia e de dispositivos a formação e desenvolvimento de heteroestruturas fornece ampla capacidade de melhorar propriedades elétricas e/ou eletrônicas e permite alterar forma e direção de condução, abrindo oportunidades no desenvolvimento de novos dispositivos.

Parte II

Métodos

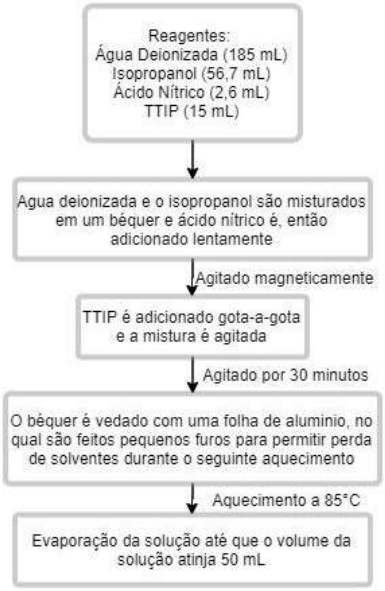
4 Preparação de soluções

4.1 Método de preparação de soluções de TiO_2

O método de preparação utilizado como base é similar ao proposto por HANAOR et al.(2012) e TRINO et al.(2018), ou seja, por meio de reações de hidrólise de TTIP em uma solução de água e alcóxido com isopropanol como co-solvente e HNO_3 como catalisador ácido, além de Triton X-100 como surfactante. Para a produção de 50 mL, são necessários 185,0 mL de água deionizada, 56,7 mL de isopropanol e 2,6 mL de ácido nítrico, 15 mL de TTIP e 0,6 mL de Triton X-100.

Em um béquer, são misturados água deionizada e o isopropanol, sendo o conteúdo do béquer agitado magneticamente enquanto o ácido é adicionado lentamente. Em seguida, TTIP é adicionado gota-a-gota e a mistura é agitada por 30 min. Passados esses 30 min, o béquer é tampado com uma folha de alumínio com pequenos furos (semi-tampado) para reduzir a velocidade de evaporação e começar a peptização com o aquecimento da solução à 85°C, até a redução do volume da solução para 50 mL. Com a solução de volume reduzido, são adicionados 0,6 mL de Triton X-100 e a solução é agitada novamente por 15 min (HANAOR et al., 2012; TRINO et al., 2018). Esse método é descrito no fluxograma da figura 25. A temperatura é ambiente exceto quando de outra forma citado.

Figura 25 – Etapas para preparação de soluções precursoras para deposição pelo método convencional



Fonte: do autor.

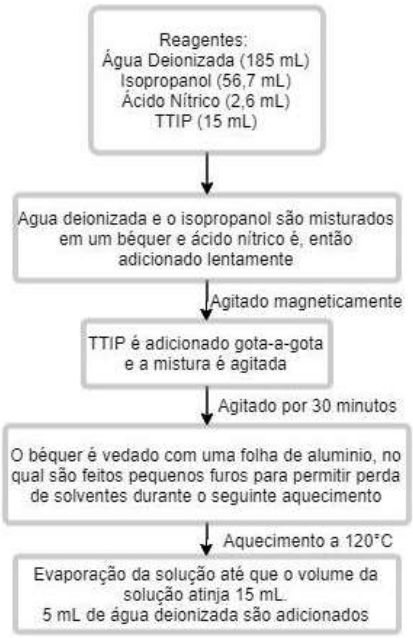
4.1.1 Método de preparação de soluções bifásicas de TiO_2

O método descrito na seção 4.1 anterior foi ligeiramente modificado para formação de um sistema bifásico para deposição. Para tanto, ao invés de aquecer a solução a 85 °C a solução foi aquecida à 120 °C para redução do volume até 15 mL e em seguida adicionado 5 mL de água deionizada. Neste caso, Triton X-100 não é adicionado à solução. A solução é, então, misturada e deixada para precipitar e para que ocorra a separação da mistura em duas fases, uma transparente, menos densa e menos viscosa e uma fase branca, mais densa e viscosa. O aquecimento mais intenso remove o isopropanol mais rapidamente (ponto de ebulição: 82,5 °C). Com uma menor concentração de álcool, a adição de água deionizada é suficiente para dissolver e separar o restante da fase branca da solução precursora. O resultado dessa alteração pode ser visto na figura 26(b). Essa solução base foi utilizada para confecção das amostras da tabela 1, que é apresentada na seção 7.1.

Na figura 26(b) é mostrado um exemplo de como fica a composição e separação de fases obtidas para as soluções preparadas. Apesar da composição das fases ainda não ter sido estudada detalhadamente a fundo, é feita a suposição de que apenas a fase mais densa contém concentração significativa de TiO_2. A escala à direita da figura ajuda a distinguir as duas fases (seguindo a nomenclatura da figura 22), a primeira fase (transparente, ou (I)) tem cerca de 0,3 cm e a segunda (opaca, ou (II)) tem cerca de 2 cm.

Esse método é descrito no fluxograma da figura 26(a).

Figura 26 – (a)Etapas para preparação de soluções precursoras para deposição pelo método proposto; (b) Solução de TiO_2 com formação de duas fases



(a)



(b)

Fonte: do autor

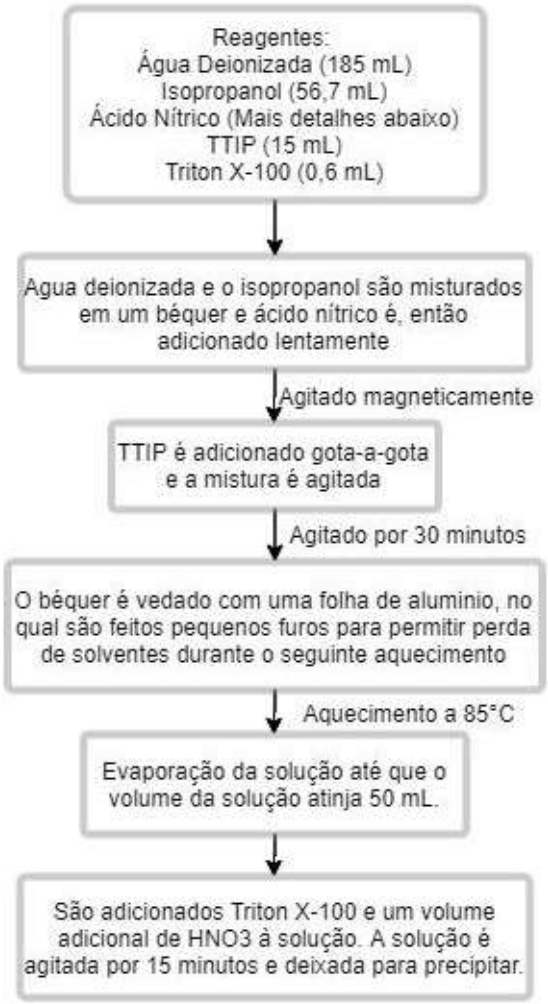
4.1.2 Método de preparação de soluções bifásicas de TiO_2 com diferentes quantidades de HNO_3

Para as amostras da tabela 5 que é mostrada na seção 7.2, à solução final anterior (4.1) foi adicionado um volume de ácido nítrico, com volume variável de amostra para amostra, como descrito na referida tabela.

A partir dessas soluções foram preparadas também soluções nas quais foram adicionados diferentes volumes de ácido nítrico (HNO_3) (volumes especificados na tabela 5 na seção 7.2) e 0,4 mL do surfactante Triton X-100 . Após a adição desses reagentes a solução é agitada por 15 min e deixada para precipitar de forma semelhante ao método anterior.

Esse método é descrito no fluxograma da figura 27.

Figura 27 – Etapas para preparação de soluções precursoras para deposição pelo método bifásico com a adição de HNO_3



Fonte: do autor.

4.1.3 Método de preparação de soluções dopadas de TiO_2

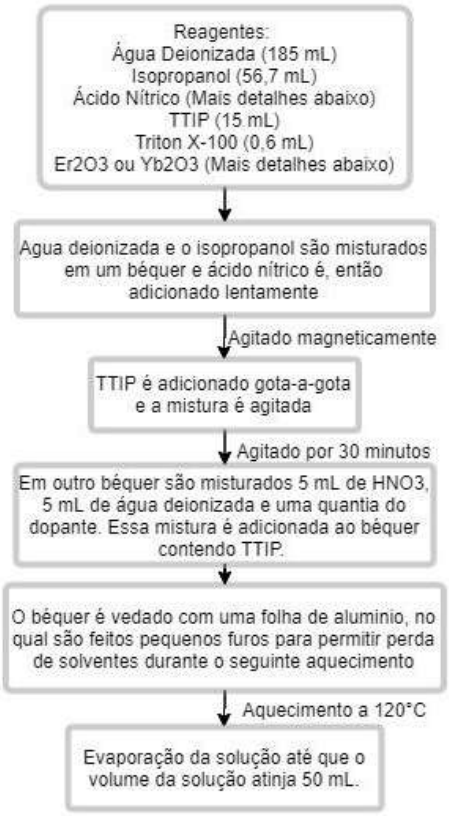
Entre os métodos presentes na literatura para produção de uma solução precursora de dióxido de titânio dopada, aquele que mais se aproxima da situação deste trabalho, tanto por acessibilidade quanto por propósito do produto final, são aqueles que utilizam isopropóxido de titânio ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) e óxidos de terras-raras (Yb_2O_3, Er_2O_3) (RESZCZYNSKA et al., 2012; EL-BAHY; ISMAIL; MOHAMED, 2009).

Para as soluções com dopantes, então, uma mistura de 5 mL de ácido nítrico, 5 mL de água deionizada e Yb_2O_3 são utilizados para formação de $Yb(NO_3)_3$. Essa mistura é, então, introduzida à solução antes da redução de volume feita a 120 °C como é mostrado nas reações abaixo. O mesmo método é utilizado para dopagem com érbio, sendo utilizado Er_2O_3, formando $Er(NO_3)_3$. O surfactante é, também, adicionado ao fim do aquecimento, posteriormente à redução para 50 mL. Esse método é descrito no fluxograma da figura 28.

$$Yb_2O_3 + 6\,HNO_3 \longrightarrow 2\,Yb(NO_3)_3 + 3\,H_2O \tag{4.1}$$

$$Er_2O_3 + 6\,HNO_3 \longrightarrow 2\,Er(NO_3)_3 + 3\,H_2O \tag{4.2}$$

Figura 28 – Etapas para preparação de soluções precursoras de TiO_2 dopadas com lantanídeos



Fonte: do autor.

4.2 Método de preparação de soluções de SnO_2

Soluções precursoras de SnO_2 foram preparadas numa solução aquosa de Sn^{4+} (0.5 mol/l) obtido pela dissolução de tetracloreto de estanho pentaidratado ($SnCl_4.5H_2O$). Hidrólise de Sn^{4+} foi promovida pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) sob constante agitação magnética até atingir pH 11. Em seguida, o volume resultante é separado em saquinhos semipermeáveis de celulose que são submersos em água deionizada para que ocorra hidrólise e expulsão de íons Cl^- da solução. A água é mantida em circulação para manter o processo de hidrólise e ao fim de aproximadamente duas semanas o conteúdo dos saquinhos é transferido para um béquer, para evaporação de parte do solvente e aumento da viscosidade, estando pronta para deposição de filmes. O ph da solução final é 7 (RAVARO et al., 2013; BORATTO et al., 2016).

4.3 Soluções com e sem Triton X-100

Às soluções de TiO_2 dopadas (seção 8) e às soluções com diferentes volumes de HNO_3 (seção 7.2) foram adicionados 1.6% da massa do metal à solução. Às soluções de SnO_2 (seção 9.1) foram adicionados 1% do volume da solução em Triton X-100.

4.4 Preparação de pós e pastilhas

Para realizar difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX), parte das soluções preparadas foram aquecidas para formação de pós e pastilhas, respectivamente.

Um volume das soluções precursoras preparadas é separado e aquecido a 90 °C para eliminação de solventes, até formação de sólidos. Os sólidos foram, então, triturados até a formação de um pó com baixa granulação. O pó resultante foi então tratado termicamente, a temperaturas equivalentes as utilizadas para os filmes, e foram, então, usados para obtenção de perfis de difração de raios-X.

Em seguida esse pó foi utilizado na preparação de pastilhas para estudo composicional por EDX. Prensados em molde e pastilhados em prensa hidráulica, aplicando, inicialmente, uma pressão de 1 tonelada sobre molde de pastilha circular de 1 cm de diâmetro (0,12 GPa) por três minutos, ao final do qual a pressão é aumentada para 2 toneladas (0,24 GPa), isso se repete para 3 (0,36 GPa) e 4 toneladas (0,48 GPa) sempre sobre área circular de 1 cm de diâmetro. As pastilhas são posteriormente aquecidas a 1000°C por 30 min para remoção dos óleos utilizados na prensa hidráulica.

4.5 Manipulação de soluções

O termo "altura"no contexto de preparação de soluções e amostras, se refere à extensão que o substrato atravessa uma segunda fase (no topo do bequer) para atingir a fase contendo TiO_2.

Amostras depositadas cujas soluções são descritas como apresentando altura 0 (zero), ou fase removida, são amostras depositadas com uso, apenas, da fase mais densa da solução, tendo a fase menos densa e transparente sido drenada e armazenada. Isso permite estudar as variações e diferenças causadas pela presença e altura da segunda fase. A altura da segunda fase foi medida ao mergulhar uma haste de vidro até que esta tocasse a fase branca mais densa. Depois de removida a região molhada pela primeira fase, a "altura"é medida com paquímetro.

Para remoção e adição de volume da segunda fase foram utilizadas pipetas descartáveis para drená-la e um tubo de falcon para armazená-la.

Amostras depositadas cujas soluções são descritas como fases misturadas (tabela 5 da seção 7.2), são aquelas em que as fases foram agitadas e misturadas com auxílio de agitador magnético logo antes da deposição de camadas sobre um substrato.

4.5.1 Armazenamento de soluções

Três amostras de soluções (2 mL cada) foram separadas: uma com ambas fases misturadas, uma com apenas a fase mais densa e outra com a fase mais densa coberta por uma camada da fase menos densa (cerca de 0,3 cm).

Após um dia de armazenagem, a solução misturada se separou em uma fase mais densa e opaca, e uma fase menos densa e transparente (como foram preparadas as outras). Além disso, nenhuma outra mudança foi perceptível no primeiro dia. Três dias depois, ao se manipular as soluções, aquela composta apenas pela fase mais densa parecia visivelmente mais viscosa o que coincide com a hipótese de que, com a segunda fase isolando a mais densa, ela perde seu solvente através de evaporação, mas de modo lento.

O recipiente desenvolvido e impresso (apêndice C) para deposição, foi testado como forma de armazenamento também. A superfície resultante da impressão 3D em acrilonitrila butadieno estireno (ABS) é extremamente rugosa, dificultando limpeza e reutilização do recipiente, assim como favorecendo a gelificação do material armazenado ao proporcionar uma grande área de superfície para aglomeração de partículas.

5 Preparação de filmes

5.1 Limpeza de substratos

Substratos de vidro soda-lime são limpos e secos, previamente ao uso, sendo deixados em uma solução 9:1 de água deionizada e detergente Extran neutro por 24 h. Depois de retirados são lavados em água corrente por cerca de 5 min para remoção do detergente e de particulados maiores e então lavados com água deionizada corrente por 2 min. Por fim, os substratos são mergulhados em isopropanol e secos com um soprador térmico.

5.2 Deposição de filmes

Para deposição dos filmes, os substratos são presos a porta-substrato (Bomba de Seringa modelo MQBSG 1/302 ligada a um controlador modelo MQCTL 2000—MP, ambos de Micro Química) que controla a velocidade de submersão e emersão (figura 29). A solução precursora é posicionada sob o substrato em um béquer ou em recipiente projetado e impresso (apêndice C). O substrato é, então, mergulhado, a uma velocidade fixa (10 cm/min) e imediatamente removido a mesma velocidade. Depois de completamente removido da solução o substrato é deixado por cerca de 10 min para secar e drenar qualquer excesso da solução precursora.

Figura 29 – Sistema de deposição *dip-coating*



Fonte: do Autor.

5.3 Tratamentos térmicos

Tratamentos térmicos intermediários são realizados entre deposições de camadas, com o substrato sendo colocado em uma base de cerâmica com suportes metálicos e introduzido em um forno pré-aquecido em temperaturas entre 150 e 400 °C para tratamento térmico de 5 a 30 min, dependendo da aplicação.

Tratamentos térmicos finais, ocorrem entre 400 e 550 °C, com a temperatura de amostras sendo elevadas lentamente (rampa de 3 °C/min) a partir da temperatura ambiente e tratamentos durando entre 30 min e 2 h. A temperatura de ambos os tratamentos e sua duração são especificadas em cada seção correspondente, para cada tipo de filme. Fornos utilizados para tratamentos térmicos na figura 30: EDG 3P-S 1800 à esquerda e EDG 1800 à direita.

Figura 30 – Fornos para tratamentos térmicos



Fonte: do Autor.

5.4 Preparação de Filmes de TiO_2 e SnO_2

Os tratamentos térmicos intermediários realizados entre deposições tem duração de 10 min. O forno é pré-aquecido e estabilizado a 150 °C (para filmes de TiO_2) e 400 °C (para filmes de SnO_2), com o propósito de eliminar solventes. Ao fim do período de tratamento térmico, o filme é retirado e deixado para retornar à temperatura ambiente e instalado novamente no porta-substrato para deposição de uma nova camada.

Desta forma, é depositado o número desejado de camadas para a formação dos filmes, com a manipulação do substrato através de luvas ou pinças para remoção da base cerâmica do forno e do porta-substrato.

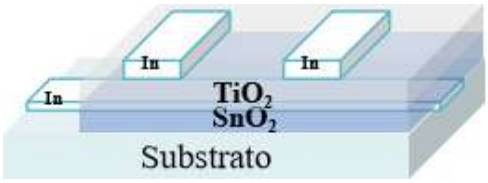
Após a deposição da última camada, as amostras são levadas ao tratamento térmico final de 2 h. As temperaturas de calcinação utilizadas para TiO_2 são 500 °C e para SnO_2 550 °C.

5.5 Preparação de Heteroestruturas

A preparação de heteroestruturas segue o processo de preparação dos filmes descritos anteriormente, com a deposição de camadas de um material diferente sobre camadas já depositadas e tratadas do outro material. Por exemplo, amostras de filmes da heteroestrutura TiO_2/SnO_2 são preparadas da seguinte forma: filmes de SnO_2 são preparados como descrito na seção 5.4 e em seguida, após o período de aquecimento e tratamento térmico final de 2 h, filmes de TiO_2 são preparados sobre as amostras de SnO_2.

Uma esquematização das amostras finais pode ser visualizada na figura 31. Nesta figura, também já são mostrados os contatos de indio (In) depositados por evaporação resistiva para caracterização elétrica, como descrito na próxima seção (5.6).

Figura 31 – Amostras de heteroestruturas produzidas com soluções de TiO_2 bifásicas e SnO_2 convencional

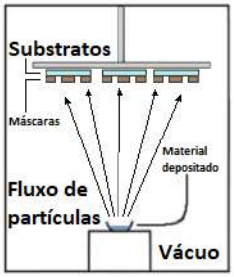


Fonte: do Autor.

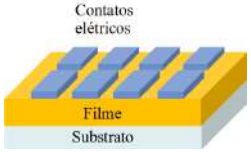
5.6 Deposição de contatos elétricos

Para caracterizações elétricas das amostras é necessária a deposição de contatos elétricos sobre a superfície das amostras de filmes preparadas. A deposição de contatos de In sobre filmes ou substratos foi feita por evaporação resistiva seguindo o esquema da figura 32(a). Para o caso de filmes de um único óxido, a disposição dos contatos é como exemplificado em 32(b).

Figura 32 – Esquematização da: (a) deposição por evaporação resistiva (b) disposição de contatos elétricos



(a) **Fonte:** adaptado de BARREIRA et al. (2020)



(b) **Fonte:** do autor.

6 Técnicas de caracterização

6.1 Difração de Raios-X

Caracterização por difração de raios-X tem início com a geração da radiação através da aceleração de elétrons ejetados por um cátodo em direção a um ânodo metálico onde a desaceleração dos elétrons produz os raios-X. A radiação é direcionada ao material em ângulo variável e a partir da interação com o material, gera-se um padrão de interferência a partir dos feixes difratados, do qual é possível identificar a estrutura e organização interna do volume (*bulk*) de materiais. Os feixes ao serem difratados por diferentes faces do cristal podem (dependendo da distância entre planos de átomos paralelos e do comprimento de onda da radiação) sofrer interferências construtivas ou destrutivas. Dessa forma, a incidência do feixe sobre uma região do material apresenta uma intensidade que é a combinação dos feixes difratados pelas diferentes faces. Para identificar a estrutura, uma varredura para uma região de ângulos é realizada e um perfil de intensidade é obtido a partir do qual é possível identificar as fases e estruturas presentes na amostra pela comparação com padrões de difração publicados e aceitos internacionalmente. A distribuição de dimensões de seus cristalitos pode, também, ser avaliada a partir deste perfil de difração.

Análise de amostras em pó e amostras em filmes apresentam diferenças. Medidas realizadas sobre pós são geralmente feitas com altos ângulos para maior penetração no *bulk* do material, enquanto que, para filmes finos, ângulos menores são preferíveis para evitar a penetração até o substrato, o que levaria à identificação conjunta de sua estrutura, mascarando os resultados para o filme. Além disso, em pós a orientação de cristalinos é sempre aleatória, enquanto que em filmes finos pode ocorrer texturização, com cristais e estruturas apresentando uma direção preferencial após nucleação sobre um substrato. Para filmes finos isso resulta em um número pequeno de picos referentes a planos paralelos, se destacando muito acima de outros picos não preferíveis pela direção citada.

Podemos determinar a distância entre planos atômicos paralelos a partir da lei de Bragg (equação 6.1) e o tamanho dos cristalitos a partir da equação de Scherrer (equação 6.2)(KITTEL, 2000; CULLITY; STOCK, 2001).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{6.1}$$

$$\tau = \frac{c\lambda}{B\cos\Theta} \tag{6.2}$$

Nas equações 6.1 e 6.2: n é um fator comum (inteiro) entre os índices de Miller dos

planos (um número inteiro de múltiplos do comprimento de onda), λ é o comprimento de onda do feixe, d é a distância interplanar, Θ o ângulo de incidência do feixe, τ é o tamanho do cristalito para determinada direção, c é uma constante relacionada a forma do cristalito, geralmente tomado como 0,9 (formato esférico), B a largura a meia altura do pico encontrado.

Medidas foram realizadas em um difratômetro Miniflex600 da marca Rigaku, radiação incidente Kα de Cu 1,54056 Å, potência de 40KV, 15mA no laboratório do Prof. Fenelon Martinho Lima Pontes e no difratômetro Rigaku modelo D/MAX 2100PC com mesma radiação e filtro de Ni para redução de radiação kβ, localizado no laboratório de Fenômenos Eletro-Ópticos (Coordenação Prof. Luis Vicente A. Scalvi). Este equipamento está sob coordenação da Prof[a]. Dayse Iara dos Santos.

6.2 Espectroscopia na região UV-visível

Neste trabalho foram realizadas medidas de transmitância na região entre o ultravioleta próximo e o infravermelho próximo (entre 200 e 2500 nm) em espectrofotômetro Lambda 1050 UV/VIS/NIR da Perkin Elmer) no Laboratório de Filmes Semicondutores sob coordenação do Prof[o]. José Humberto Dias da Silva.

O método para medição de transmitância consiste em um feixe de radiação monocromática de comprimento de onda variável com determinada intensidade, que incide perpendicularmente a superfície da amostra, penetrando e passando a ser absorvido, refletido ou a atravessar completamente a amostra. A intensidade desse feixe (I) (que atravessa a amostra) é medida e comparada com a intensidade inicial (I_0) determinando a transmitância a partir da equação 6.3 (CALLISTER; RETHWISCH, 2000) e a absorbância a partir da lei de Beer-Lambert, equação 6.4 (KITTEL, 2000).

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{6.3}$$

$$A = -\log_{10}(\frac{I}{I_0}) = -\log_{10}(T) \tag{6.4}$$

Como a possibilidade de absorção vai depender do *bandgap* do material, um fóton com energia menor que o *bandgap* tem pouca chance de ser absorvido, porém, um fóton com energia maior que o *bandgap* pode excitar um elétron e criar um par de portadores de carga. O fóton pode também gerar tanto um par de portadores quanto um fônon ao ser absorvido, dependendo do tipo de transição do material.

Conhecendo o tipo de transição (direta ou indireta) e a absorbância do material,

podemos estimar o *bandgap* utilizando o método de Tauc (MARDARE et al., 2000; TAUC, 1968).

$$(\alpha h\nu)^{\gamma} = B(h\nu - E_g) \tag{6.5}$$

$$\text{Com:} \quad \alpha = 2,303\frac{A}{L} = 2,303\frac{\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)}{L} \tag{6.6}$$

Onde α é o coeficiente de absorbância da amostra, h é a constante de Planck, ν é a frequência de onda incidente, γ é a constante que define o tipo de transição (valendo 2 para transições diretas e 1/2 para indiretas), L é a espessura da amostra e B uma constante. Com isso, plota-se uma curva $(\alpha h\nu)^{\gamma}$ por hν e a região linear da curva é extrapolada até o eixo x, onde $(\alpha h\nu)^{\gamma} = 0$, de modo que o ponto de cruzamento é o valor do *bandgap* (E_g).

Para se encontrar a espessura da amostra, neste trabalho, foi utilizado, onde possível, o método de Swanepoel (SHAABAN et al., 2012). O método necessita que existam padrões de interferência para que a espessura seja encontrada a partir de:

$$L = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 n_{e2} - \lambda_2 n_{e1})} \tag{6.7}$$

Onde λ_1 e λ_2 são comprimentos de onda referentes a picos ou vales consecutivos no espectro de transmitância da amostra e n_{e1} e n_{e2} são os índices de refração nos respectivos comprimentos de onda.

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o MEV, tem-se uma fonte de um feixe colimado de elétrons, disparando elétrons gerados por um ânodo, através de lentes condensadoras, bobinas de varredura e por fim lente objetiva com o propósito de diminuir a área da seção transversal do feixe e aumentar a definição da imagem obtida. Em seguida, o feixe é incidido sobre a superfície da amostra. Um detector recebe sinais dos elétrons que incidem sobre a amostra e os sinais são interpretados por um *software* de forma a gerar imagens a partir da topologia da amostra, ou seja, mapas de brilho relacionados à composição do material (WILLIAMS; CARTER, 1996).

As medidas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura da Carl Zeiss, modelo LS15 no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura sob coordenação do Prof. Carlos Roberto Grandini na Unesp de Bauru.

6.4 EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X)

Utilizando do mesmo equipamento que a microscopia eletrônica de varredura, foi realizada análise composicional das amostras através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS ou EDX) (GOLDSTEIN et al., 2017), com o objetivo de avaliar o método utilizado para dopagem de TiO_2 a partir da comparação entre quanto do material dopante foi encontrado nos filmes e quanto foi utilizado na confecção das soluções precursoras.

Ainda considerando a incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície do material a ser estudado, esses elétrons, ao colidir com os átomos do material excitam e removem elétrons de seus níveis de menor energia, deixando um nível de energia desocupado que quando preenchido por elétrons de níveis mais energéticos ligados ao átomo, emite um fóton na frequência de raio-X. As transições são específicas para cada elemento químico. Assim, esse espectro de energia pode ser analisado para fornecer informações sobre composição do material.

6.5 Fotocatálise

Para analisar a eficiência fotocatalítica dos filmes preparados, 3,8 mL de uma solução aquosa de azul de metileno em concentração de $2,5 \times 10^{-2} gL^{-1}$, agitadores magnéticos e os respectivos filmes são colocados em reatores como exemplificados na figura 33. Os filmes ficam cerca de 5 mm abaixo da superfície da solução e acima do agitador magnético, que fica na base do reator.

O sistema é, então, deixado por 120 min em ambiente escuro para estabilizar as reações de adsorção do pigmento diluído nas superfícies presentes no sistema (HOUAS et al., 2001). Na conclusão dessa etapa são removidos 2 ml da solução, e, usando cubetas com duas faces polidas de passo 10 mm, a absorbância das soluções dos diferentes reatores é analisada. Dessa forma é obtido o espectro que é chamado ao longo do texte de "alíquota inicial". Após análise, para manter concentração de solução dentro dos reatores, o volume é retornado do recipiente de onde foi coletado. Durante período de análise do espectro as lâmpadas são desligadas.

As lâmpadas utilizadas no sistema sao lâmpadas germicidas de mercúrio OSRAM, de 11 W, com comprimento de onda principal em 254 nm, irradiando cerca de 4,7 mW/cm^2.

O sistema para realização de fotocatálise constitui de quatro reatores de 4 mL de volume cada que ficam a 8 cm sob as lâmpadas citadas anteriormente.

Após a obtenção do espctro da alíquota inicial, o volume utilizado para análise é devolvido para o respectivo reator e então a lâmpada é ligada. Após um período de 60/90 min (é especificado nas seções 7.1.4 e 8.3 quando quando cada um desses intervalos é utilizado) a lâmpada é apagada e novamente 2 mL são removidos da solução em cubetas

para analisar o novo espectro de absorbância atingido após degradação do pigmento pelo período citado. Esse processo é repetido um número de vezes (seções 7.1.4 e8.3) até o tempo de 180 min.

Para estabelecer uma base de comparação, um dos 4 reatores é sempre utilizado como controle para observação do efeito de fotólise (PETER et al., 2017).

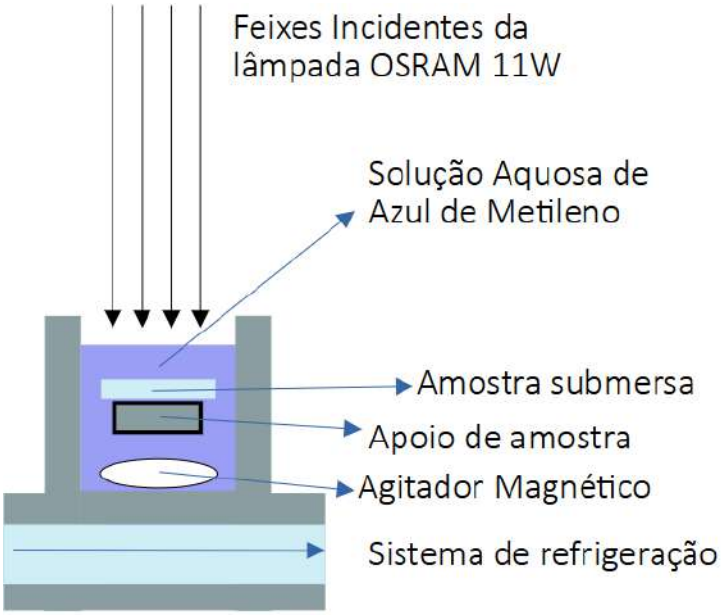
O cálculo realizado para estabelecer a taxa de degradação foi o seguinte.

$$d = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \tag{6.8}$$

Sendo d a percentagem de pigmento degradado entre o perfil inicial de absorbância (A_0) e o espectro de absorbância encontrado num dado momento (A_t). Os dados são então normalizados de acordo com a área dos filmes.

A figura 33 mostra o sistema utilizado para o processo descrito acima.

Figura 33 – Esquematização do sistema utilizado para degradação de azul de metileno por fotocatálise



Fonte: Adaptado do processo 21Cl012 da Agência Unesp de Inovação.

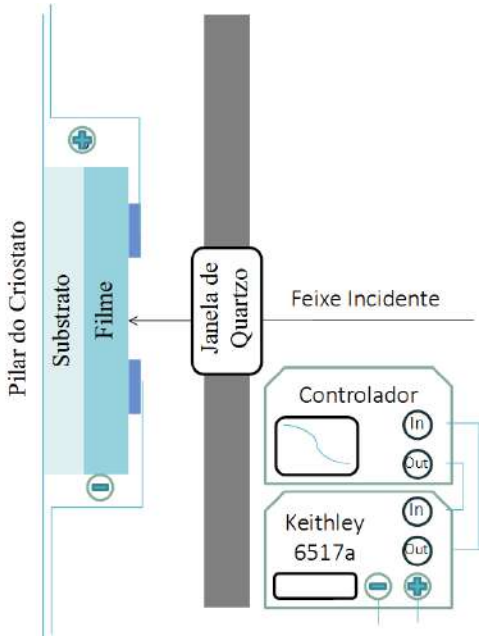
6.6 Caracterizações elétricas

A caracterização de propriedades elétricas foi feita com base em dados de resistividade, obtidos a partir de medidas de corrente-voltagem em várias temperaturas, decaimento da condutividade foto-excitada com luz monocromática e observação de comportamento em mudança de atmosfera.

Medidas foram realizadas em criostato da APD Cryogenics com circuito fechado de hélio modelo HC-2, com precisão de controle de temperatura em 0,05 grau Celsius através de um controlador da Lakeshore, modelo 330. Medidas de corrente foram tomadas por um eletrômetro Keithley, modelo 6517a. A figura 34 mostra como foi montado o sistema para as medições.

Foram também realizadas medidas de corrente em função da tensão aplicada em sistema PAIOS.

Figura 34 – Esquematização do sistema utilizado para caracterizações elétricas em criostato



Fonte: Adaptado de PEDRINI et al. (2020).

Parte III

Resultados

7 Filmes preparados pelo método bifásico

Algumas diretrizes foram adotadas para se avaliar as soluções preparadas, estabelecidas por SCHNELLER et al. (2013), para métodos de deposição *sol-gel*. A solubilidade dos reagentes nos solventes escolhidos era suficiente para se formar fase homogênea para deposição. E essa fase homogênea se manteve estável durante o período de tempo planejado para deposição, mantendo a consistência do material depositado como amostra, e permitindo molhamento adequado do substrato (sem formação de ilhas do material sobre o substrato), além de homogeneidade no processo de deposição (material bem disperso em solução precursora).

Após deposição de uma camada, a realização de drenagem e aquecimento das amostras em tratamentos térmicos têm objetivo de eliminar elementos voláteis e indesejados dos produtos finais (surfactante, solventes e co-solventes). Além disso, evita também, com drenagem lenta, a rápida mudança de volume que pode ser causada pela evaporação dos solventes que faria com que o filme perdesse aderência ao substrato.

7.1 Diferentes camadas e diferentes 'alturas'

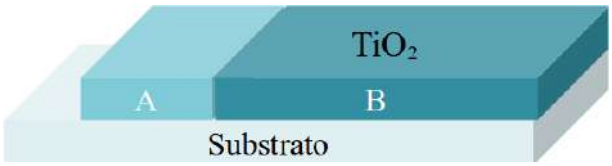
Amostras (filmes) foram preparadas a partir das soluções obtidas pelo método bifásico, já descrito anteriormente na seção 5.4. Os parâmetros variados entre as amostras preparadas foram a altura da segunda fase (vide figura 26(b)) e o número de camadas depositadas. As amostras produzidas e seus parâmetros estão descritos na tabela 1.

Tabela 1 – Amostras com diferentes camadas e altura da 2ª fase (topo).

Amostra	Nº Camadas	Altura 2ª Fase (cm)
1l_ 0	1	0
2l_ 0	2	0
4l_ 0	4	0
1l_ 0.3	1	0,3
2l_ 0.3	2	0,3
4l_ 0.3	4	0,3
1l_ 0.6	1	0,6
2l_ 0.6	2	0,6
4l_ 0.6	4	0,6
1l_ 0.9	1	0,9
2l_ 0.9	2	0,9
4l_ 0.9	4	0,9

Uma esquematização das amostras produzidas com os parâmetros listados na tabela 1 é mostrada na figura 35. Filmes depositados pelo método bifásico são separadas em duas regiões (fora de escala na figura 35) destacadas como A e B, consequência do processo demonstrado na figura 22 onde a região A é, durante deposição, exposta somente a fase superior (fase I), enquanto a região B é exposta a ambas as fases durante deposição.

Figura 35 – Amostras produzidas com soluções de TiO_2 bifásicas.



Fonte: do autor

7.1.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas dos filmes resultantes (descritos na tabela 1) estão mostrados na figura 36. Em geral, o perfil de difração dos filmes revelou picos levemente destacados apenas para filmes com maior numero de deposições (isso se deve em parte ao fato da configuração do equipamento usado para obtenção desses perfis ser geralmente utilizado para pós, ou seja, maiores ângulos são utilizados para uma maior penetração da amostra. Além disso, a medida foi realizada com passos de 0.04° em modo 2Θ com velocidade de leitura de 10°/min).

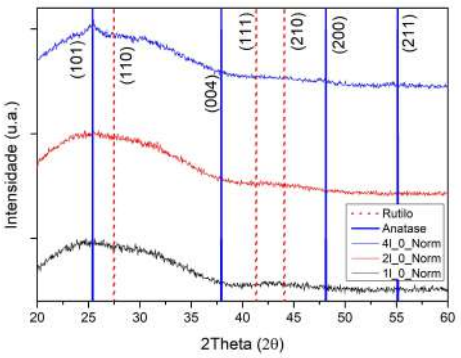
Numa tentativa de identificar a presença de uma fase predominante (entre anatase e rutilo), foi realizado um tratamento dos dados para remoção da *baseline*, e aplicação de filtros de baixa frequência para destacar picos. Era esperada a predominância da fase anatase pela temperatura de calcinação e pH da solução precursora. A figura 37 mostra o resultado desse tratamento para amostras preparadas com quatro deposições.

A aplicação do filtro de baixa frequência destaca picos, porém também altera a forma de ruídos, por vezes transformando ruídos em aparentes picos. Da imagem 37 concluímos que, pela presença de um pico próximo a 25° e a ausência de um pico próximo a 27°, assim como considerando a temperatura de calcinação e demais resultados, que a fase predominante nos filmes foi anatase.

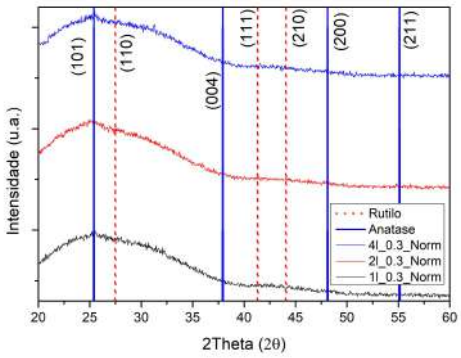
A busca pela fase anatase aqui é movida pela base literária que indica que essa fase é um fotocatalisador mais eficiente que a fase rutilo. Dentre outros motivos, a transição indireta do *bandgap* gera pares elétron-buraco com maior tempo de vida que disponibilizam uma quantidade maior de portadores para reação e degradação de moléculas na superfície do material (LUTTRELL et al., 2014).

Apesar da existência de poucos e pequenos picos nos difratogramas da figura 36, medidas de transmitância podem ser consideradas para concluir que as principais fases

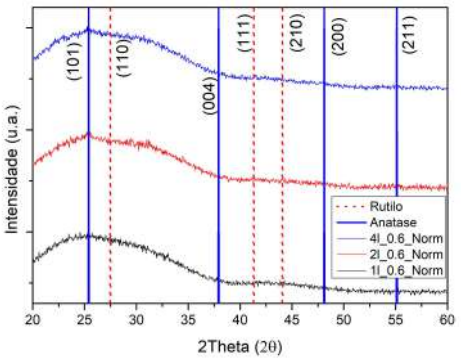
Figura 36 – Perfis de difração de raios-X das amostras da tabela 1



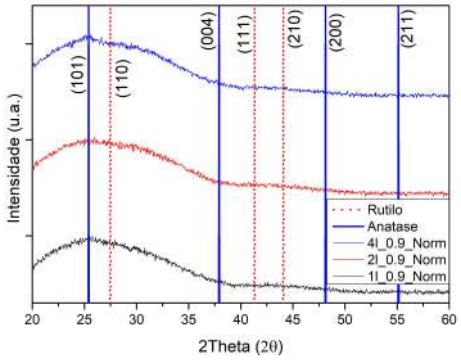
(a)2ª fase removida



(b)2ª fase com 3mm



(c)2ª fase com 6mm



(d)2ª fase com 9mm

Fonte: do Autor

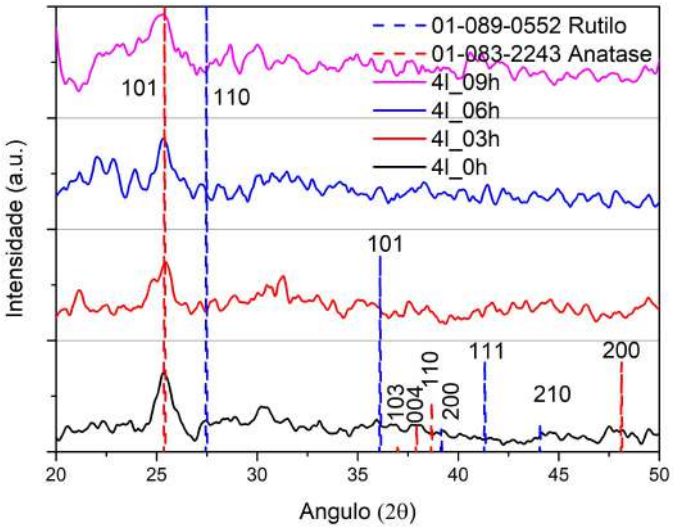
formadas são anatase. Os valores de *bandgap* encontrados, que foram calculados a partir das medidas de transmitâncias mostradas na seção 7.1.2 seguinte, foram comparados a valores de literatura para rutilo (3,0 eV) e anatase (3,25 eV) (ZHAI; WANG, 2007), porém, valores mais altos são encontrados para os filmes preparados pelo método proposto.

Considerando a temperatura de tratamento, e a ausência de um pico em 27° comum aos perfis tratados na figura 37, relacionado ao plano (110) no difratograma, predominante na estrutura rutilo, as amostras podem ser consideradas como predominantemente anatase.

A formação de cristais de dimensões nanométricas é consequência de picos largos e baixos dos perfis de difração. Com a baixa cristalinidade, os valores obtidos são apenas uma estimativa, servindo apenas para comparação entre amostras de filmes.

Comparando os valores estimados, ainda que com a limitação da baixa cristalinidade,

Figura 37 – Difratogramas tratados de filmes depositados com 4 deposições



Fonte: do Autor

uma possível tendência que foi observada, é a redução do tamanho do cristalito e da distorção da matriz com aumento da altura da segunda fase. Esse efeito pode ser relacionado com o menor volume de material depositado, reduzindo a probabilidade de reorientação e crescimento de cristalitos. Isso por consequência levaria a formação mais esparsa de estruturas menores, e a uma menor tensão e distorção das estruturas no filme.

7.1.2 Transmitância

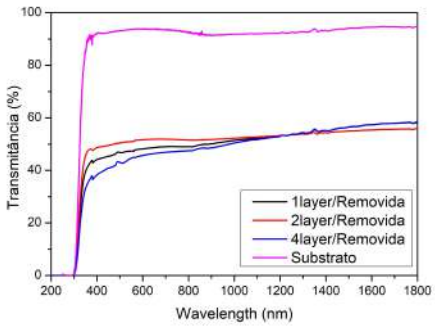
Medidas de transmitância realizadas nas amostras (filmes) da tabela 1 e em substrato (vidro soda-lime) para estabelecer uma referência para os filmes. Os resultados dessas análises são apresentados abaixo, na figura 38

Algumas variações pequenas como as observadas entre as curvas para as diferentes amostras mostradas nas figuras 38 (a) e (b), podem ser consequência de um equilíbrio ocorrendo entre espalhamento de luz causado por um grande número de partículas e superfícies irregulares balanceando com a homogeneização da superfície da amostra e aumento de espessura, consequência do maior número de camadas. É possível, também, que o material depositado após a primeira deposição não tenham aderido ao material já depositado, mantendo uma mesma espessura para as deposições seguintes.

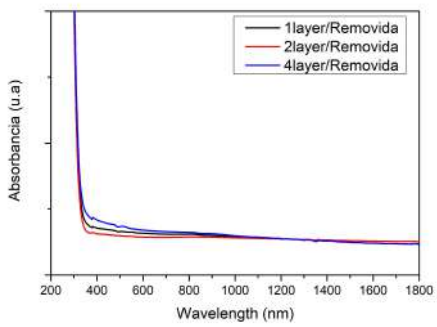
Na figura 38 (c), um maior número de camadas implica numa menor transmitância, o que pode ser resultado de uma superfície já homogênea simplesmente se tornando mais espessa e, consequentemente, mais absorvedora.

Uma maior transmitância resultante da técnica utilizada poderia ser explicada pela

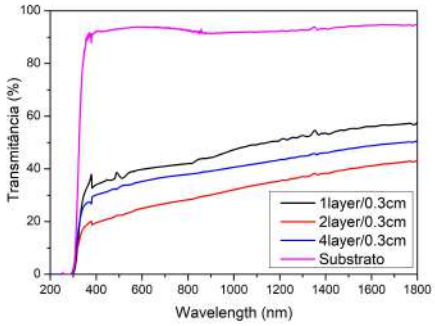
Figura 38 – Dados de transmitância e absorbância das amostras listadas na tabela 1



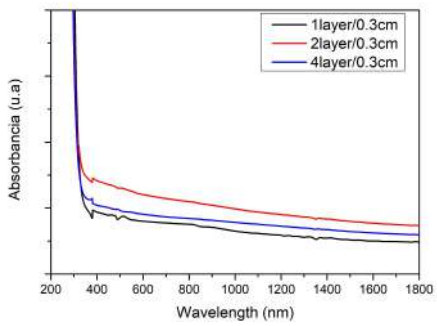
(a)2ª fase removida



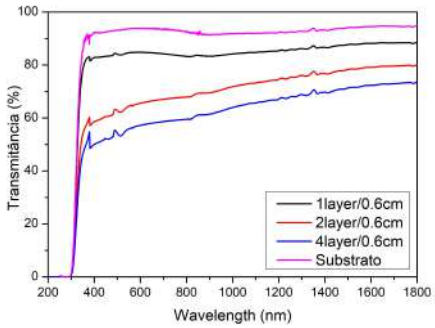
(b)2ª fase removida



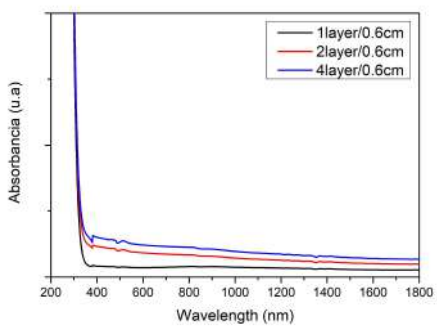
(c)2ª fase com 3mm



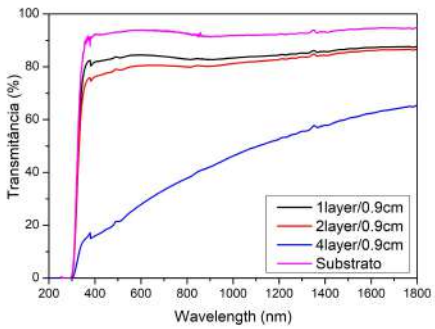
(d)2ª fase com 3mm



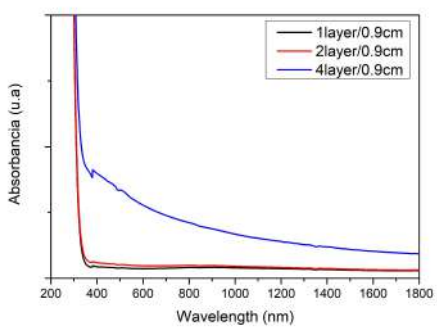
(e)2ª fase com 6mm



(f)2ª fase com 6mm



(g)2ª fase com 9mm



(h)2ª fase com 9mm

presença da segunda fase drenando mais da solução depositada de volta ao recipiente devido a maior tensão superficial. Porém, quando comparando as figuras 38 (a) e 38 (b), temos uma diminuição da transmitância, o que pode ser vinculado tanto a um maior coeficiente de absorção e extinção de fótons no material, como uma maior taxa de espalhamento do filme.

Podemos ainda usar do método de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966) para calcular o *bandgap* das amostras a partir das absorbâncias calculadas pelas equações 6.5 e 6.6.

Encontrando o *bandgap* das amostras e comparando com a borda fundamental de absorção do substrato, podemos concluir que grande maioria apresentou *bandgap* próximo ou acima da energia para absorção pelo substrato (>3,5 eV), em acordo com a literatura (CHOPRA, 1969). Isso fornece argumento para a hipótese de que em casos onde o filme não foi depositado, ou foi perdido após deposição (perda de aderência), o *bandgap* encontrado pelo método de Tauc se refere a borda de absorção fundamental do substrato de vidro. No entanto, a redução dos valores de transmitância acontece por todo o espectro, o que confirmaria a dispersão ou absorção de feixes de luz por defeitos no filme.

O preenchimento de rachaduras e depressões do filme, deve-se a força capilar exercida por estas regiões de maior área de superfície. Durante deposição, a segunda fase 'limparia' parte da solução precursora aderente ao substrato, porém, se parte da solução interage com regiões de grande área de superfície, a pressão capilar nessas regiões seria mais forte que a tensão superficial da segunda fase durante remoção do filme.

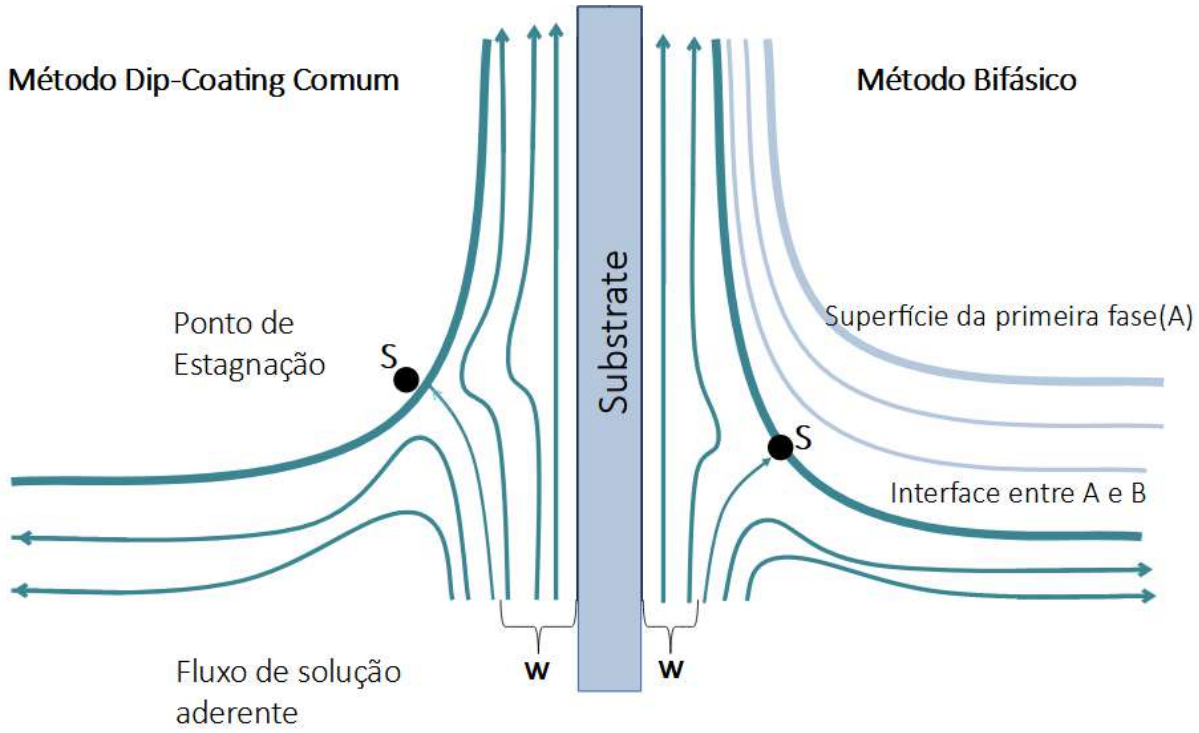
7.1.3 Observações da morfologia de amostras preparadas

Com a derivação proposta do método de deposição, foi alcançada uma mudança de regime de dreno. Na literatura estudada (FAUSTINI et al., 2010), essa mudança de regime de dreno é reportada apenas com a diminuição de velocidade de deposição, permitindo que a velocidade de deposição e a velocidade de evaporação do solvente na solução precursora alterem o fluxo resultante de material e, consequentemente, a morfologia da superfície do filme depositado.

As amostras na forma de filmes preparados a partir desse método foram caracterizadas por MEV, observando-se a formação de novas estruturas na superfície que foram ligadas ao método de deposição. Também foram investigadas como possíveis dispositivos fotocatalisadores, encontrando uma maior eficiência na degradação de azul de metileno para amostras depositadas pelo método proposto, com 2 ou mais camadas, que amostras preparadas pela mesma solução para filmes depositados sem uma fase superior.

A figura 39 compara os fluxos de sol-gel durante a deposição *dip-coating* convencional (à esquerda) e do método proposto (à direita) e mostra como o deslocamento do ponto de estagnação para mais próximo do substrato reduz o material depositado e aumenta o volume drenado de volta à solução.

Figura 39 – Esquematização comparando os fluxos e interações nas superfície de ambos os métodos: convencional e bifásico.



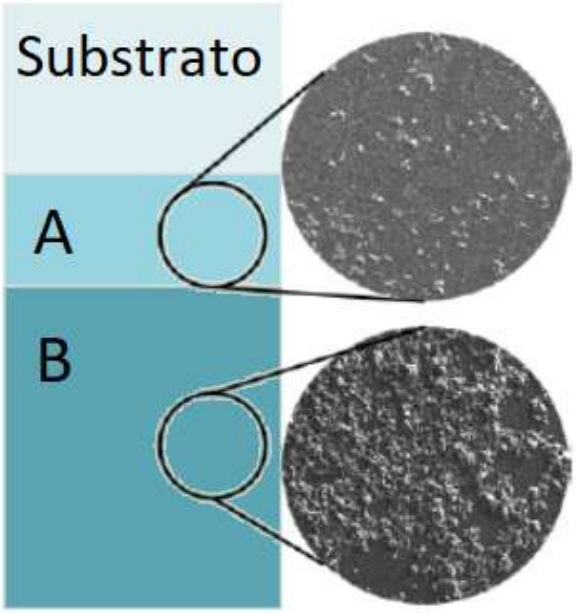
Fonte: Adaptado de BRINKER; HURD (1994)

Durante a deposição, o volume da solução aderido ao substrato é relativamente pequeno quando comparado ao método convencional, com grande parte do volume sendo forçado de volta através do peso da fase superior. Com o menor volume aderido e maior volatilidade dos solventes devido a maior área de superfície, a mudança de regime de dreno para um regime capilar altera a posição do ponto de estagnação, destacado na figura 39 como '**S**'. A aproximação de **S** do substrato representa um fluxo reduzido, um estreitamento de w (espessura de fluxo de deposição). O regime capilar passa então a favorecer o crescimento de estruturas com maior área de superfície, ou seja, verticais em relação ao substrato. Essa tendência leva também a separação em ilhas para deposições com baixa concentração de material depositado, como pode ser visto para as regiões I dos filmes depositados, como mostrado na figura 40, que esquematiza a separação de amostras em duas regiões. A mais alta (A) é a região do substrato que interage apenas com a fase superior, com baixa concentração de material (fase I da figura 22). A baixa concentração leva a formação de ilhas, onde o material é depositado dispersamente sobre a superfície do substrato. A região B, mais baixa, interage com ambas as fases da solução (fases I e II da figura 22) por isso possui mais material depositado.

Com a deposição de camadas subsequentes, novas interações foram observadas, com a ramificação de estruturas, crescimento de ilhas em regiões expostas a fases de baixa concentração de material e possível preenchimento de rachaduras e depressões no filme.

Também é possível concluir que, apesar dos esforços para que não houvesse material a ser depositado na fase superior, a difusão de partículas e a turbulência gerada durante deposição libera partículas para a fase superior.

Figura 40 – Disposição de material sobre substrato.



Fonte: do Autor

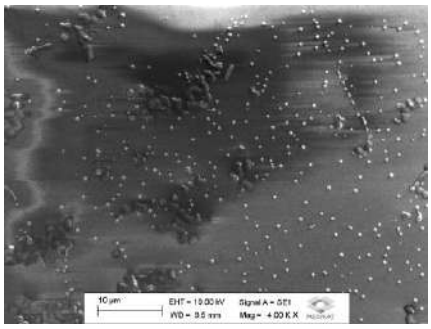
A figura 41 é composta de imagens obtidas de regiões I de diferentes filmes. Nessas imagens é possível observar a formação de pequenas estruturas espalhadas pela superfície do substrato e que, com um número maior de camadas, como é possível observar comparando figuras 41(a) e 41(c) ou 41(b) e 41(d), ocorre o crescimento dessas estruturas a partir de ramificações durante a deposição como é descrito na seção 2.1.1 e esquematizado na figura 19, considerando que o regime de drenagem predominante se torna capilar com a presença da fase superior.

A figura 42 é composta de imagens obtidas de regiões II de amostras com 2 camadas com diferentes alturas da fase superior. É possível observar, a partir da figura 42, que com o aumento da altura da fase superior, as estruturas formadas se tornam mais dispersas e afastadas. Esse efeito é criado pela menor massa de material depositado com o aumento da tensão superficial da fase superior forçando o material a ser drenado de volta à solução precursora.

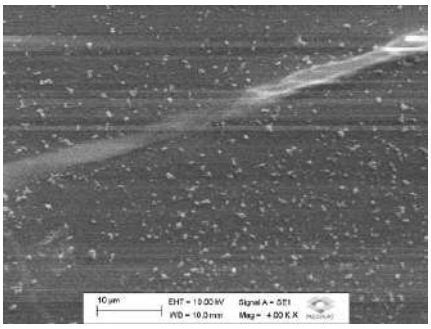
7.1.3.1 Microscopia Confocal

Foram realizadas observações das superfícies de filmes depositados pelo método proposto. As topologias são apresentadas na figura 43 e com valores de rugosidade média

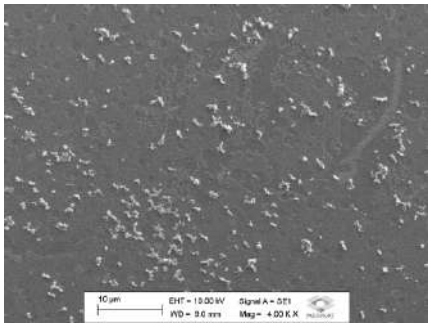
Figura 41 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de amostras expostas apenas a fase I. Mag.: 4000x



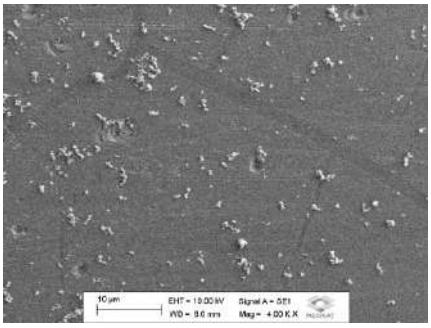
(a)Região I da amostra 1l-03



(b)Região I da amostra 1l-06

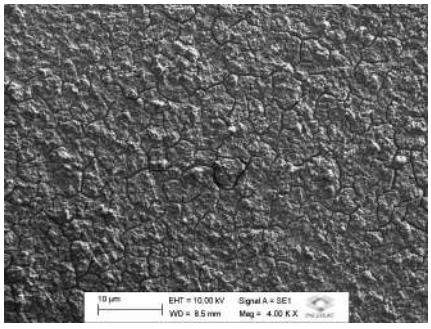


(c)Região I da amostra 2l-03

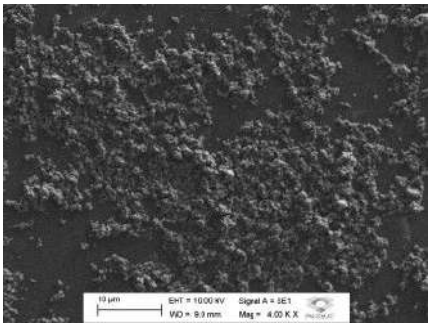


(d)Região I da amostra 2l-06

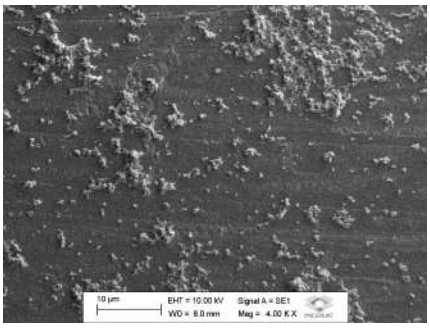
Figura 42 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de amostras na região II. Mag.: 4000x



(a)Região II da amostra 2l-0



(b)Região II da amostra 2l-03



(c)Região II da amostra 2l-06

(*rms*), área de superfície (*Sa*) - calculado a partir de perímetro de uma linha projetada na superfície da imagem) e varição máxima de altura (PV) detalhados na tabela 2.

A partir da observação e comparação dos valores encontrados para as diferentes amostras vemos que com adicionais deposições, por exemplo, de 1l_ 0 para 2l_ 0 e 1l_ 3 para 2l_ 3 observamos um aumento de rugosidade, algo esperado para deposições de materiais sobre superfícies rugosas como as encontradas por deposições de *dip-coating*.

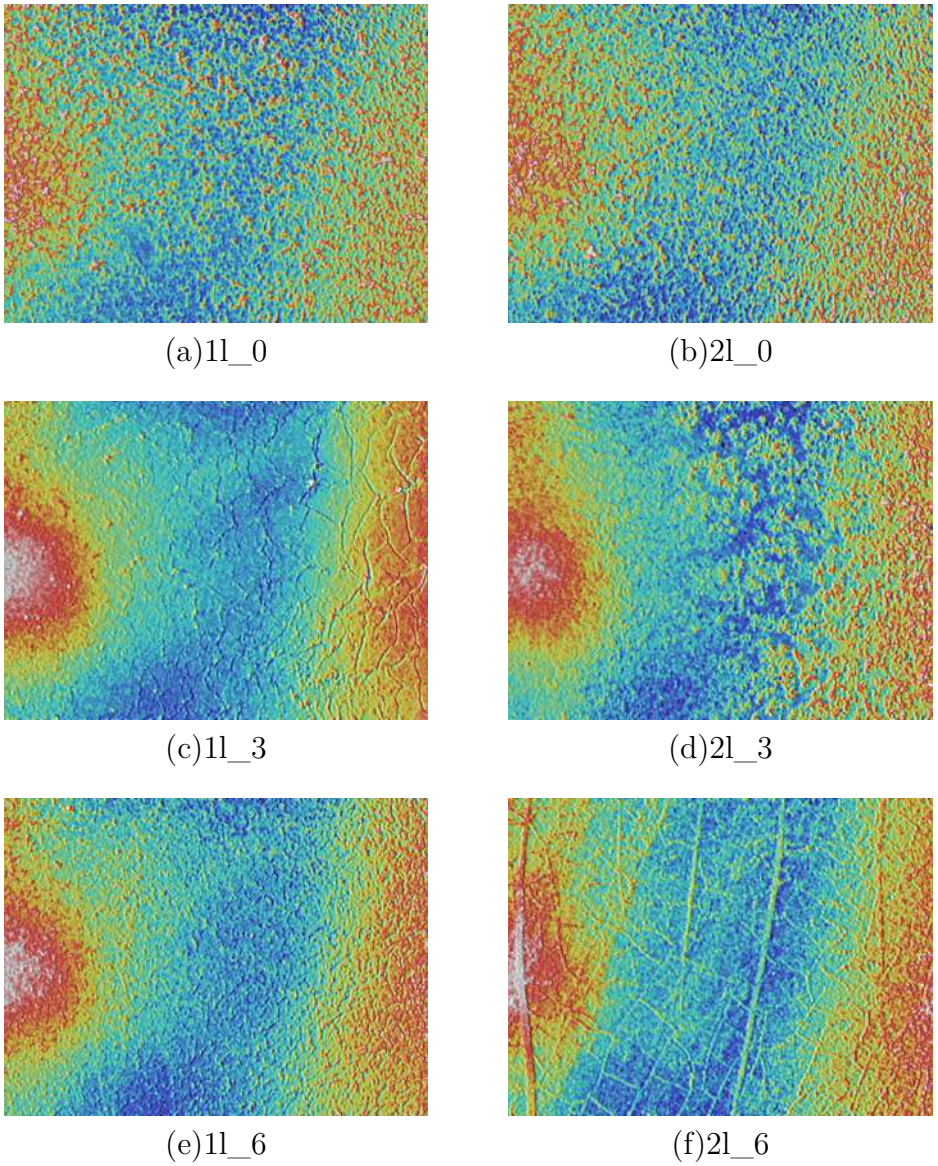
Encontra-se também valores de superfície (Sa) que se relacionam com a rugosidade encontrada e podem ser relacionados com a eficiência encontrada para os filmes na seção 7.1.4 de fotocatálise.

A redução de rugosidade com aumento de altura pode ser observada comparando os resultados das amostras com 3 e 6cm de altura de segunda fase. Essa redução de material depositado leva a uma deposição mais homogenea sobre o substrato, com menor rugosidade. Seguindo esse aumento de homogeneidade, é possível que a predominância da pressão capilar durante a deposição forneça pontos de fixação e nucleação entre deposições mais homogeneas o que pode ser relacionado mais adiante com os perfis encontrados para heteroestruturas TiO_2/SnO_2 na seção 9.1.

Tabela 2 – Resultados da observação de amostras por microscopia confocal

Amostra	**rms (nm)**	**Sa (nm)**	**PV (μm)**
1l_0	338	267	3,24
2l_0	371	295	4,43
1l_3	256	206	5,72
2l_3	482	377	4,38
1l_6	269	218	2,41
2l_6	333	271	2,40

Figura 43 – Imagens obtidas por microscopia confocal



(a)1l_0 (b)2l_0

(c)1l_3 (d)2l_3

(e)1l_6 (f)2l_6

Fonte: Do autor

7.1.4 Aplicações em Fotocatálise

A tabela 3 destaca, dentre as amostras da tabela 1 quais foram caracterizadas por fotocatálise. A variação de parâmetros entre as amostras, permite uma observação, ainda que limitada, das diferenças causadas pelo método de deposição proposto.

As medidas de fotocatálise foram realizadas da seguinte forma: as amostras foram submersas em uma solução de água e azul de metileno e deixadas por duas horas, no escuro, nessa solução para adsorção das moléculas em sua superfície. Depois de passadas essas duas horas, um volume da solução foi retirado para determinar a alíquota de cada amostra e determinar a base a partir da qual pode-se observar o processo de fotocatálise.

Depois dessa primeira medida, luz ultravioleta, com pico de comprimento de onda

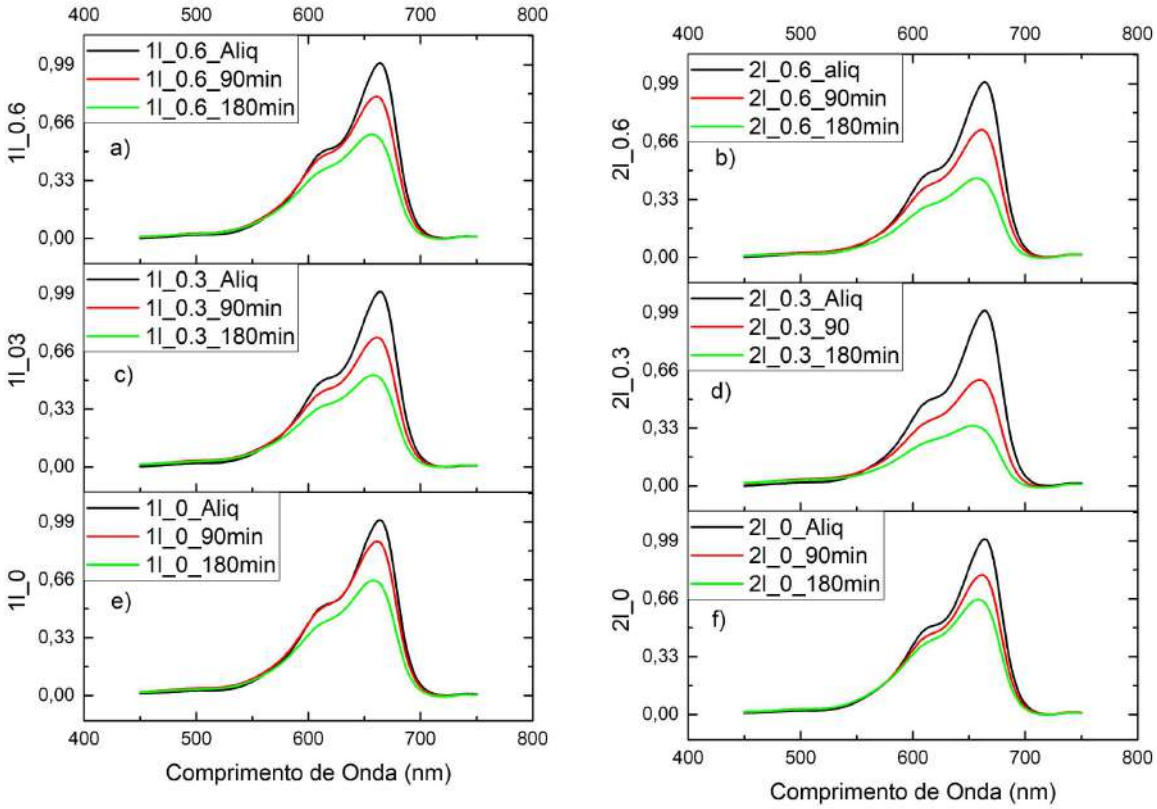
Tabela 3 – Amostras da tabela 1 que foram testadas para fotocatálise.

Amostra	Nº Camadas	Altura 2ª Fase (cm)
1l_ 0	1	0
2l_ 0	2	0
1l_ 0.3	1	0,3
2l_ 0.3	2	0,3
1l_ 0.6	1	0,6
2l_ 0.6	2	0,6

na região de 254 nm, foi direcionada para a superfície da amostra ainda submersa por 90 min e novas medidas de transmitância em volumes removidos da solução foram realizadas. Isso se repete uma última vez ao fim de 180 min de irradiação da amostra.

Nas figuras 44 (a), (b) e (c) estão as medidas de absorbância obtidas da solução de azul de metileno expostas as respectivas amostras da tabela 3. Uma menor absorbância significa maior quebra de moléculas de azul de metileno em gás carbônico e água.

Figura 44 – Absorbância normalizada de amostras com diferente número de camadas e com diferentes alturas da segunda fase.



Fonte: do autor

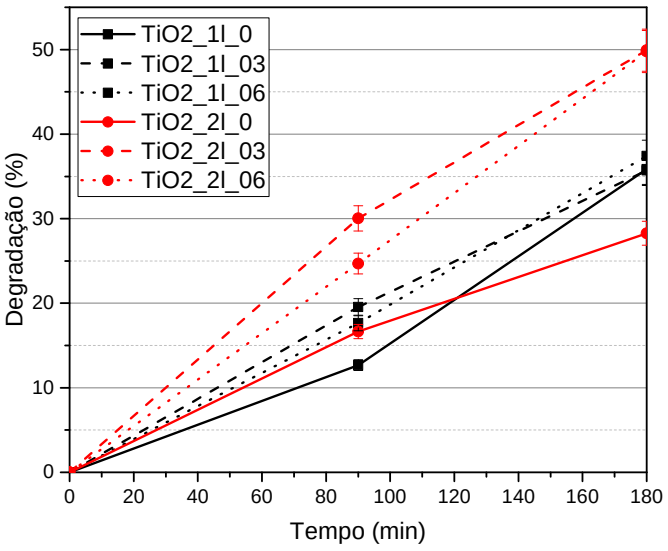
Além disso, para que uma discussão mais embasada sobre a eficiência das amostras e do método possa ser feita, a figura 45 foi plotada, na qual as alíquotas e dimensões de

cada amostra foi considerada para comparação.

A aplicação dos filmes na degradação de azul de metileno mostrou um aumento na eficiência do material como fotocatalisador. As medidas de absorbância das soluções aquosas apresentadas na figura 45 mostram o espectro de absorbância antes (0 min), durante (90 min) e ao fim do processo (180 min), com valores normalizados para a alíquota de cada amostra.

É possível observar que amostras depositadas pelo método desenvolvido apresentam maior eficiência na fotocatálise. Os valores de degradação são calculados considerando a absorbância das alíquotas de soluções coletadas e considerando a área das amostras para normalização de dados (isso não é equivalente à superfície da amostra, para tanto seria necessário encontrar a rugosidade de modo mais preciso, através de outras caracterizações morfológicas). A figura 45 apresenta os dados de degradação ao longo do experimento de fotocatálise. Para calcular a degradação de MB em cada etapa os dados de absorbância da figura 44 são utilizados, assim como a equação 6.8. A normalização pela área de cada filme permite comparar a eficiência dos valores de degradação de uma amostra de maiores dimensões com uma amostra menor.

Figura 45 – Degradação de azul de metileno



Fonte: do autor

Apesar de que mais observações quanto a topologia e morfologia da superfície dos filmes sejam necessárias, o gráfico da figura 45 mostra resultados interessantes quanto a deposição pelo método proposto, apresentando uma maior eficiência na catálise de azul de metileno que amostras não trabalhadas da mesma forma, com todos os filmes depositados por método bifásico apresentando maior eficiência.

Uma hipótese que pode ser considerada é o aumento da rugosidade e formação de fraturas e trincas durante a drenagem e evaporação do solvente, nos quais a interação com as moléculas de azul de metileno é facilitada pela maior área superficial efetiva.

As curvas mostradas na figura 44 seguem o esperado espectro de MB, com intensidades variando de acordo com a concentração do pigmento ainda presente na solução. A figura 45 resume a degradação alcançada pelas amostras de acordo com a duração do processo. Pode-se observar que filmes preparados com duas camadas apresentam uma maior taxa de degradação de MB que filmes preparados com uma camada, e que filmes preparados pelo método proposto também apresentam maior eficiência na decomposição do pigmento.

A altura da segunda fase parece afetar a superfície de forma favorável em relação á fotocatálise, com amostras preparadas com fases mais altas apresentando maior eficiência. É válido relembrar que a taxa de degradação tende a desacelerar devido à diminuição de concentração de MB na solução aquosa, o que leva a um menor número de interações e reações com a superfície do filme (ESCALIANTE; ROCHA; SILVA, 2021).

Considera-se que o aumento da área de superfície causado pela mudança de regime de dreno é o mecanismo responsável pelo aumento da taxa de degradação, o que também leva a conclusão que subsequentes deposições aumentam a área superficial e por consequencia a frequência de interação entre o pigmento e o filme, além de aumentar a absorção de radiação com a maior espessura (PEDRINI; ESCALIANTE; SCALVI, 2021).

7.1.5 Caracterização elétrica

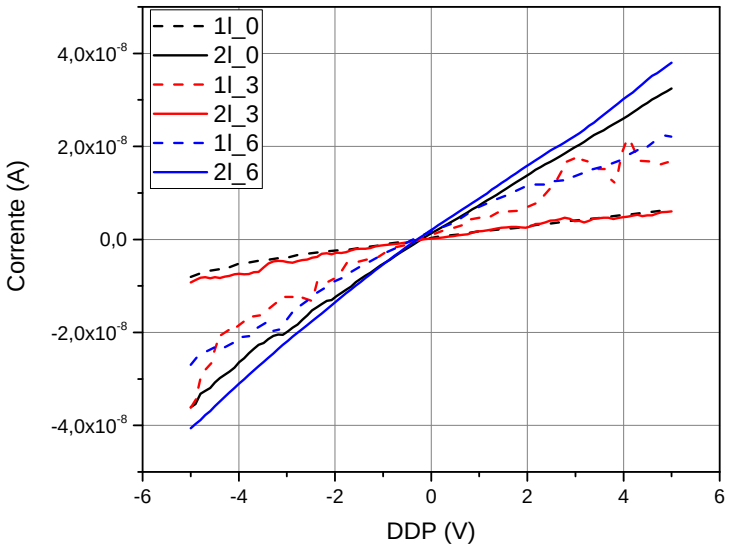
Uma série de medidas foram realizadas para determinar os efeitos que o método de deposição proposto tem nas propriedades e características condutoras do filme final. Foram observadas corrente em função de tensão para filmes preparados com 1 e 2 deposições com diferentes alturas de fase I.

Com os dados utilizados para plotar a figura 46 podemos calcular os valores de resistência obtidos para as diferentes amostras. As amostras estudadas tem dimensões semelhantes de comprimento e largura, com espessura sendo um valor a ser estudado então, para motivo de comparação, esses dados são mostrados na tabela 4, a seguir.

Tabela 4 – Valores de condutância e resistência para as diferentes amostras.

Amostra	**Condutância** (S)	**Resistência** (Ω)
1l_ 0	$1,35 \times 10^{-9}$	$7,41 \times 10^{8}$
2l_ 0	$6,62 \times 10^{-9}$	$1,51 \times 10^{8}$
1l_ 3	$4,59 \times 10^{-9}$	$2,18 \times 10^{8}$
2l_ 3	$1,51 \times 10^{-9}$	$6,62 \times 10^{8}$
1l_ 6	$4,94 \times 10^{-9}$	$2,02 \times 10^{8}$
2l_ 6	$7,62 \times 10^{-9}$	$1,31 \times 10^{8}$

Figura 46 – Medidas de corrente em função da tensão de filmes preparados pelo método bifásico



Fonte: do autor

Considerando as amostras como composicionalmente semelhantes, podemos observar uma redução na resistência com deposições em série para amostras sem segunda fase e com segunda fase de 0,6cm, enquanto que para amostras com 0,3cm de segunda fase, ocorre um aumento de resistência.

Como discutido anteriormente, a presença de uma segunda fase altera o regime de dreno, favorecendo o acúmulo de material em diferentes regiões do substrato. Enquanto esse comportamento aumenta a área de superfície, esse espalhamento reduz a espessura, ou até elimina porções de filme, entre essas regiões, diminuindo a condução pelo filme. Esse comportamento não é observado para os filmes depositados com 0,6cm de segunda fase. Uma hipótese que pode ser considerada e que concorda com o comportamento elétrico das heteroestruturas apresentadas na seção 9.1.2 é a formação de heterojunções devido ao baixo volume de material durante deposição. Esse fator reduz o volume de solução, o que diminuiria o tamanho médio da aglomeração dos colóides, favorecendo fixação de partículas no material já depositado.

7.2 Amostras preparadas com diferentes volumes de ácido nítrico (HNO_3)

Para avaliar diferentes métodos de preparação de soluções bifásicas, assim como trabalhar com pH variável de soluções, foram preparadas amostras cujas soluções derivaram

do método descrito da seguinte forma: o substrato utilizado é mais fino que os utilizados em outros lugares desta monografia (0,4 mm e 1 mm respectivamente), e à solução é adicionado um volume de HNO_3 (volume descrito na tabela 5) e 0,4 mL de Triton X-100.

Tabela 5 – Amostras preparadas com a adição de HNO_3, a partir de soluções que apresentaram duas fases.

Amostra	2ªFase	Adição de HNO_3 (mL)
TiO_2:0:9	Removida	0,9
TiO_2:3:9	0,3 cm	0,9
TiO_2:M:12	Misturada	1,2
TiO_2:0:12	Removida	1,2
TiO_2:3:12	0,3 cm	1,2
TiO_2:M:15	Misturada	1,5
TiO_2:0:15	Removida	1,5
TiO_2:3:15	0,3 cm	1,5

Para a caracterização elétrica realizada e apresentada na seção 7.2.1, foram depositados contatos de In por evaporação resistiva. Depois de depositados, para facilitar a condução entre o contato elétrico e o filme e, evitando o efeito de barreira de potencial interfacial entre metal e filme, foi realizado um tratamento térmico a 150 °C por 15 min com o intuito de difundir o In para regiões imediatamente adjacentes à superfície do filme.

A adição de HNO_3, pode além de formar uma segunda fase, alterar a cinética química de toda a solução, inclusive facilitar a transição anatase-rutilo. A transição anatase-rutilo ocorre, comumente, na região de 600 a 700 °C, através da perturbação do equilíbrio entre energias livre de Gibbs nas partículas já formadas de anatase. A maior energia de Gibbs de *bulk* e menor energia de superfície torna o crescimento de partículas de anatase menos provável, permitindo e favorecendo a formação e crescimento da fase rutilo que possui uma energia de Gibbs de superfície maior, porém, uma energia de *bulk* menor (DING et al., 2010; SHANNON; PREWITT, 1970). Esse aspecto da deposição de TiO_2 por *dip-coating* foi estudado mais a fundo na preparação de filmes dopados com Yb, que resultou em publicação recente (PEDRINI et al., 2020), e que será discutido na seção 8.

Um parâmetro que pode influenciar na formação de fases durante deposição são as reações ocorrendo na solução precursora. Com uma maior energia cinética, pela ionização de mais grupos iônicos OH^- a energia livre de Gibbs de superfície de anatase aumenta, favorecendo a formação da estrutura rutilo a temperaturas mais baixas (Cerca de 500 °C).

7.2.1 Caracterização elétrica

A tabela 6 destaca quais amostras, dentre as descritas na tabela 5 foram, até o momento, caracterizadas eletricamente através de medidas de corrente em função de tensão sob diferentes pressões (1 atm e 10^{-3} torr referido como vácuo no texto).

Tabela 6 – Amostras preparadas a partir de soluções com adição de HNO_3, que apresentaram duas fases, e que foram caracterizadas eletricamente

Amostra	2ªFase	Adição de HNO_3 (mL)
TiO_2:0:9	Removida	0,9
TiO_2:3:9	0,3 cm	0,9

A figura 47 apresenta o comportamento resistivo das amostras descritas na tabela 6 e as aproximações lineares do comportamento observado de acordo com a equação 7.1 para diferentes tensões aplicadas em ambientes de pressão atmosférica e vácuo ($10^{-3} torr$).

$$U = R.I \tag{7.1}$$

Em que U é a tensão aplicada, R a resitência do filme e I a corrente observada atravessando o filme. Os resultados são comparados na tabela 7, e apresentam a condutância dos filmes em cada caso, sendo possível observar uma diferença considerável nos comportamentos das amostras.

Tabela 7 – Tangentes encontradas com o *fitting* dos dados de corrente x tensão para equação 7.1 (R^{-1}), das amostras TiO_2:0:9 e TiO_2:3:9 em vácuo e em ar.

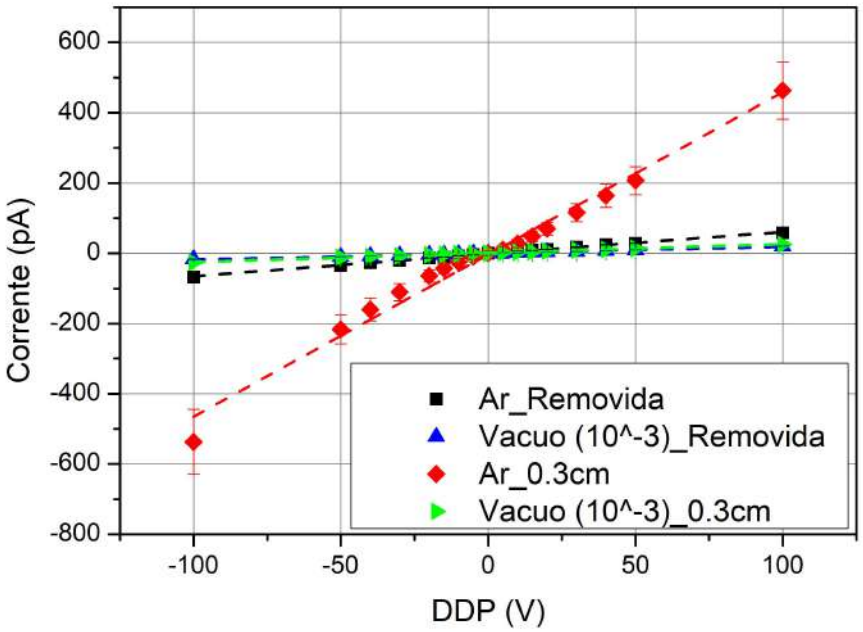
Amostra	TiO_2:0:9	TiO_2:3:9
Vácuo	$0{,}19 \,.\, 10^{-12}\Omega^{-1}$	$0{,}25 \,.\, 10^{-12}\Omega^{-1}$
Ar	$4{,}62 \,.\, 10^{-12}\Omega^{-1}$	$0{,}63 \,.\, 10^{-12}\Omega^{-1}$
Razão (Ar/Vácuo)	24,32	2,52

Uma corrente menor era esperada quando a atmosfera ao redor das amostras fosse mais alta, tendo moléculas de oxigênio sido adsorvidas na superfície do filme e capturando elétrons, reduzindo a concentração de portadores de carga no material. Porém, o efeito observado foi o contrário, em ambas as amostras, e no caso da amostra depositada pelo método bifásico a corrente aumentou consideravelmente mais que a amostra cuja segunda fase foi removida, um comportamento esperado na adsorção de gases redutores.

O filme depositado pelo método convencional teve pequena variação de corrente quando comparados os dois ambientes de medida na figura 47.

Ainda que mais medidas sejam necessárias para melhor entender e analisar os mecanismos dominantes no transporte elétrico desses filmes, algumas hipóteses referentes ao menor efeito da mudança de pressão atmosférica para o filme TiO_2:3:9 é a possibilidade de que a amostra depositada por método bifásico apresente alta rugosidade e uma energia

Figura 47 – Medidas de corrente x tensão para filmes de TiO_2 com segunda fase removida/0,3cm sob diferentes condições de pressão.



Fonte: do Autor

de superfície diferente, permitindo diferentes interações com a atmosfera em que a amostra está imersa (ZAKI et al., 2010; ZENG et al., 2010), dando preferência à adsorção das espécies gasosas redutoras. É possível também que um grande volume de poros seja responsável pela alta resistividade da amostra e com uma maior pressão, contornos estreitos se fechem aumentando a área de condução (GARCÍA-GABALDÓN et al., 2006; ASIIMWE; MWABORA et al., 2016).

8 Dopagem de dióxido de titânio com lantanídeos érbio (Er) e itérbio (Yb)

Amostras (filmes) de dióxido de titânio com diferentes dopantes e concentrações foram preparadas a partir das soluções obtidas pelo método convencional, reportado na seção 4.1.3. Essas amostras estão mostradas nas tabelas 8 e 9, onde o parâmetro variado entre as amostras preparadas é a concentração molar de itérbio (Yb) e de érbio (Er), respectivamente, introduzido nas soluções. Observa-se nessas tabelas a dopagem nominal e a concentração observada por EDX. Com adição de Triton X-100 em 1.6% da massa de TiO_2 para preparação das soluções precursoras.

Tabela 8 – Amostras com diferentes concentrações de itérbio (Yb). Dados de EDX

Amostra	Dopagem nominal (at%)	Concentração efetiva (at%)
Não-dopado	0	0
0.01at% Yb	0,01	<1%
0.02at% Yb	0,02	<1%
1at% Yb	1	<1%
2at% Yb	2	1,68 +- 0,14
4at% Yb	4	2,26 +- 0,06
8at% Yb	8	5,50 +- 0,20

Tabela 9 – Amostras com diferentes concentrações de érbio (Er). Dados de EDX

Amostra	Dopagem Nominal (at%)	Concentração Efetiva (at%)
Não-dopado	0	0
0.01at% Er	0.01	<1%
0.02at% Er	0.02	<1%
1at% Er	1	<1%
2at% Er	2	1,50 +- 0,09
4at% Er	4	2,65 +- 0,16
8at% Er	8	4,22 +- 0,32

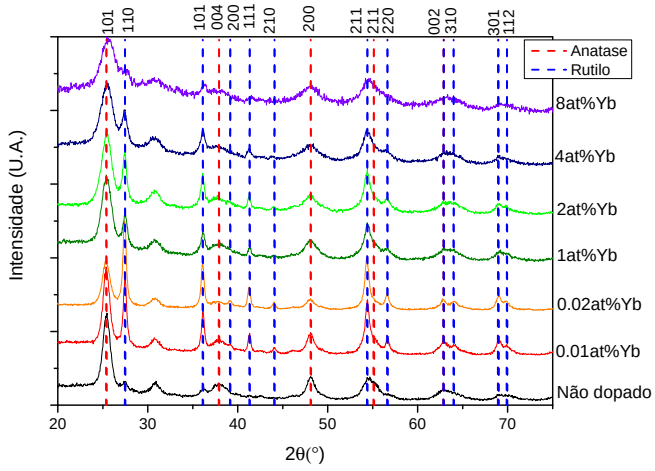
8.1 Perfil de difração de raios-X e análise de composição cristalina

Os difratogramas são referentes ao intervalo entre 10 e 80°com passo de 0,04° e velocidade de varredura de 10°/min, e foram realizadas no laboratório do Prof° Fenelon Martinho Lima Pontes. Para referenciar os dados foi utilizado o software Match da empresa Crystal Impact e os dados comparados com a database do software. A figura 48(a) traz

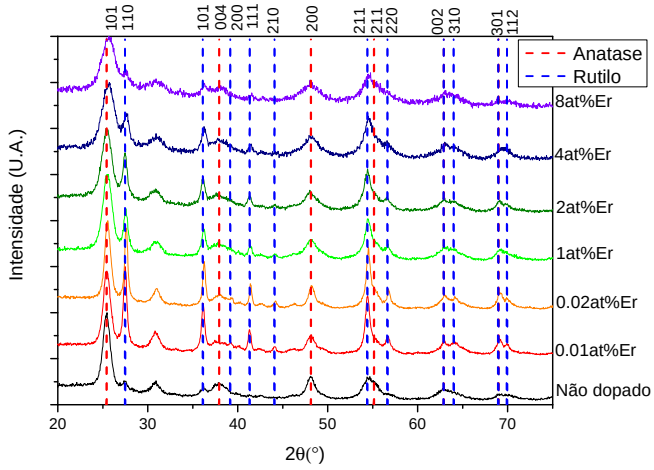
esses resultados.

Utilizando a equação de Scherrer (6.2) através do algoritmo descrito no apêndice A, foram estimados os tamanhos dos cristalitos de forma a criar o gráfico da figura 49, onde podemos observar que o tamanho do cristalito diminui com uma maior dopagem. Por outro lado, apesar de serem identificados como maiores cristalitos (picos com larguras a meia altura mais estreitas — vide equação 6.2), os picos referentes a estrutura rutilo tendem a apresentar menor intensidade.

Figura 48 – Perfis de difração de raios-X das amostras TiO_2:Ln; a) Amostras dopadas com itérbio. Perfis de referência: Anatase 01-083-2243; Rutilo 01-089-0552; b)Amostras dopadas com érbio. Perfis de referência: Anatase 01-083-2243; Rutilo 01-089-0552.



(a)

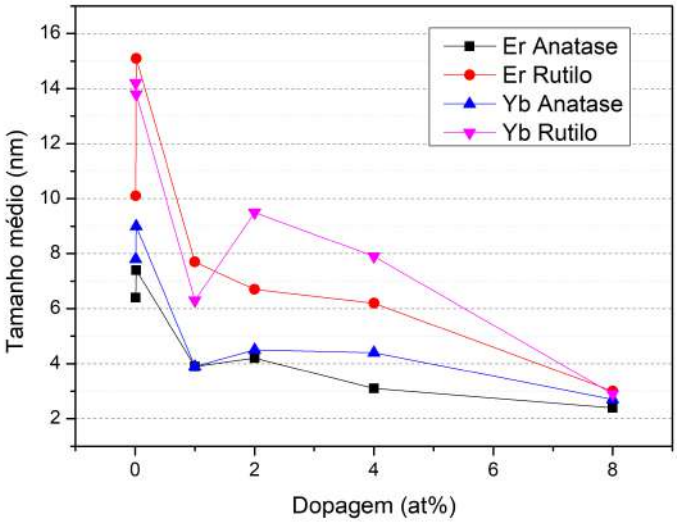


(b)

Fonte: Do autor

A literatura reporta que um dos efeitos da dopagem de TiO_2 com lantanídeos é uma maior temperatura necessária para alcançar a transição anatase-rutilo (SAQIB; ADNAN;

Figura 49 – Tamanho dos cristalitos em relação à concentração de dopante (as linhas retas são desenhadas apenas como uma guia para os olhos)



Fonte: Do autor

SHAH, 2016). Além disso, existem também estudos sobre os efeitos do pH da solução precursora e seus efeitos sobre a transição anatase-rutilo, com pH ácido sendo um fator favorável a formação da fase rutilo (CHENG et al., 1995). Verifica-se que, com um menor volume da solução de dopante adicionado à solução temos uma maior quantidade de ácido nítrico que não reage na separação dos óxidos dos lantanídeos, resultando em um pH mais baixo.

É possível observar, nas figuras 48(a) e 48(b) que ao aumentar a quantidade de dopante na preparação de soluções precursoras e do material, a formação de anatase é favorecida, enquanto que para menores dopagens é possível identificar picos mais proeminentes relacioandos a estrutura rutilo. Por outro lado, a presença de maior concentração de HNO_3 facilita a formação da estrutura rutilo, sendo que neste caso, a menor quantidade de Ln^{3+} ainda não é capaz de inibir a transição anatase-rutilo. Esse processo foi observado anteriormente na literatura por CHENG et al. (1995).

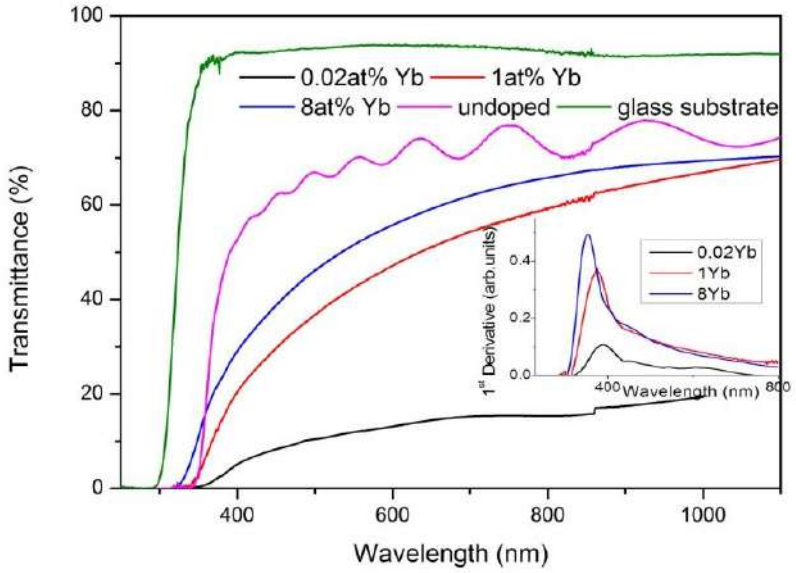
8.2 Espectro de transmitância para TiO_2 dopado com Yb

A figura 50 apresenta os espectros de transmitância obtidos para as amostras 0.02at%Yb, 1at%Yb e 8at%Yb, filme não-dopado, além do substrato utilizado. O detalhe mostra a primeira derivada do espectro de transmitância. Esses picos podem ser relacionados a frequência de maior produção de pares elétron-buraco.

O filme não dopado apresenta franjas de interferência claras, através das quais foi possível estabelecer uma espessura para o filme usando o método de Swanepoel (SHA-

ABAN et al., 2012; JIN et al., 2017), conforme descrito na seção 6.2 e no apêndice B. Por outro lado, filmes dopados têm sua transparência reduzida, porém, o aumento da concentração de íons Yb^{3+} levam a um aumento sensível da transparência a partir da borda fundamental de absorção.

Figura 50 – Espectros de transmitância de amostras dopadas com itérbio



Fonte: Do autor

A maior absorção e menor transparência pode ser relacionada a formação de cristais de dimensões nanoscópicas, o que resulta numa alta densidade de interfaces entre as fases anatase e rutilo presentes nas amostras. A presença de uma baixa concentração de rutilo pode reduzir significativamente a transmitância do material no espectro UV-VIS, o que está de acordo com a menor transmitância sendo observada para a amostra 0,02at%Yb (HANAOR; SORRELL, 2011).

A presença de íons Yb^{3+} e Yb^{2+} altera, também, a forma das curvas de transmitância. Enquanto a curva obtida para a amostra não dopada possui uma borda de absorção clara e brusca abaixo de 400 nm, as curvas de 0.02at%Yb, 1at%Yb e 8at%Yb apresentam bordas mais largas, com suas transparências reduzindo gradualmente com o aumento de energia dos fótons incidentes. Essa característica pode estar relacionada à presença dos íons na superfície do filme (RESZCZYNSKA et al., 2012; RESZCZYŃSKA et al., 2016) assim como a um aumento de defeitos gerados com a introdução dos dopantes na matriz do material considerando a diferença de raios iônicos entre Ti^{3+} ou Ti^{4+} e Yb^{3+} e Yb^{2+} (Ti^{3+}: 0.810 Å; Ti^{4+}: 0.745 Å, Yb^{3+}: 1.008 Å and Yb^{2+}: 1,12 Å (SHANNON; PREWITT, 1970)).

A partir dos espectros de transmitância, foram calculados os *bandgaps* dos filmes

usando o gráfico de Tauc (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966) e são mostrados na tabela 10. Considerando que amostras apresentaram ambas fases, foram considerados tanto os valores para transição direta $(\alpha h\nu)^2$, para rutilo) quanto para transição indireta $(\alpha h\nu)^{1/2}$, para anatase). Foi também calculado o valor da energia de Urbach para estudar o efeito do método de preparação das amostras e da introdução de dopantes sobre o aumento da densidade de defeitos nos filmes (MELSHEIMER; ZIEGLER, 1985).

A energia de Urbach de uma amostra revela a absorção de fótons com energia abaixo do *bandgap* óptico. Essa absorção é relacionada a presença de defeitos no material, cuja distribuição de estados de energia constitui uma "cauda"da densidade de estados no *bandgap*. A relação entre o coeficiente de absorção e a energia do fóton é exponencial ao invés de linear. Dessa forma, uma energia de Urbach mais alta é consequência de uma maior concentração de defeitos *intrabandgap*.

Tabela 10 – Valores obtidos da análise dos espectros de transmitância

Amostra	**Direto/ Rutilo (eV)**	**Indireto/ Anatase (eV)**	**Energia de Urbach (meV)**
Não-dopada	3,4 +- 0,1	3,3 +- 0,1	145 +- 10
Não-dopada (CHOPRA, 1969)	3,0	3,25	—
0,02at%Yb	3,3 +- 0,3	2,9 +- 0,2	639 +- 10
1at% Yb	3,4 +- 0,2	3,2 +- 0,3	540 +- 10
8at% Yb	3,7 +- 0,1	3,3 +- 0,2	628 +- 10

Os valores de *bandgap* obtidos para o filme não-dopado está de acordo com os valores encontrados na literatura para filmes predominantemente anatase. Os valores encontrados para as amostras dopadas, no entanto, que revelaram ser compostas por uma mistura de fases (figuras 48(a) e 48(b)), devem ser considerados apenas como uma estimativa, considerando que essa mistura de fases e a forma da curva que dificulta estabelecer um valor de *bandgap* sem grande margem de erro. Valores mais baixos podem significar a existência de estados *intrabandgap*, gerados pela presença de íons dopantes no material e valores mais altos poderiam ser relacionados a defeitos gerados pelo método de deposição e preparação utilizado (PENG et al., 2019). Uma mistura de fases pode ser responsável pelo menor valor de *bandgap*, de acordo com CHOUDHURY; CHOUDHURY

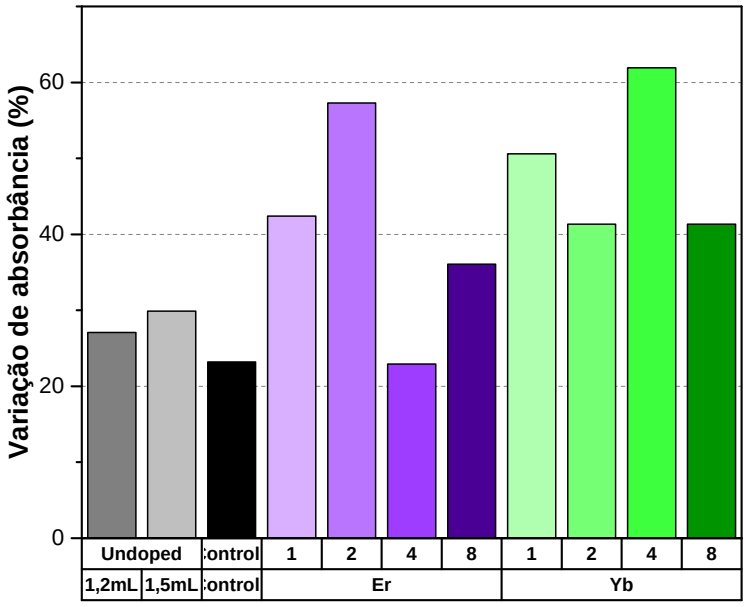
A energia de Urbach (MELSHEIMER; ZIEGLER, 1985) encontrada revela um aumento significativo para amostras dopadas em comparação com a amostra preparada não dopada, algo já esperado devido à alta percentagem considerada neste trabalho como dopagem. Porém, é revelado que com o aumento da concentração de dopantes não há um aumento claro na concentração de defeitos como consequência. Esse efeito pode estar relacionado com o método de preparação das amostras. Como discutido anteriormente, filmes com dopagem mais baixa possuem um maior número de interfaces entre cristais anatase rutilo que são formados simultaneamente, enquanto que, para maiores dopagens, defeitos podem surgir a partir da diferença de raios de íons dopantes no *bulk* do material.

8.3 Resultados da aplicação dos filmes de TiO_2 dopados na fotocatálise de azul de metileno

As análises de fotocatálise foram realizadas de forma semelhante à relatada na seção 7.1.4 com a diferença da frequência de medições durante o processo de degradação (a cada 60 min ao invés de 90 min).

A figura 51 apresenta uma comparação das quantidades adsorvidas durante o período de duas horas para obtenção das alíquotas. Durante esse processo foi observado um grande volume de pigmento adsorvido nas superfícies de amostras dopadas. Altos valores de adsorção podem ser relacionados a presença de íons Ln^{3+} na superfície dos filmes (RESZCZYŃSKA et al., 2016).

Figura 51 – Varição de absorbância observada antes e depois do período de adsorção

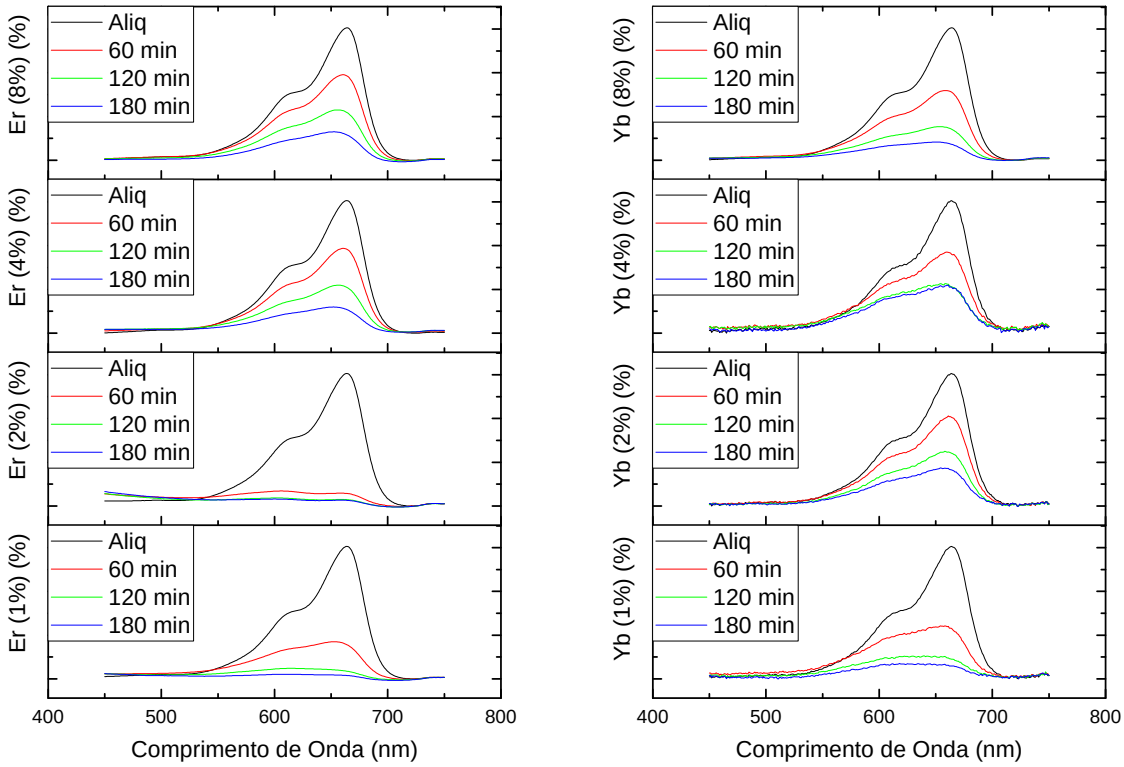


Fonte: Do autor

A adsorção de pigmentos durante essa etapa inicial altera a concentração do pigmento quando a etapa de degradação por irradiação começa. Dessa formaa a figura 52 foi plotada considerando os valores de alíquota obtidos ao fim do processo de adsorção e normalizadas de acordo com área da amostra (como feito para a figura 44) e com o valor de absorbância após período de 2 h de adsorção.

A maior eficiência observada para filmes com menores dopagens podem ser relacionadas com a presença de uma mistura de fases. Filmes compostos por ambas as fases

Figura 52 – Absorbância normalizada de amostras com diferentes dopagens

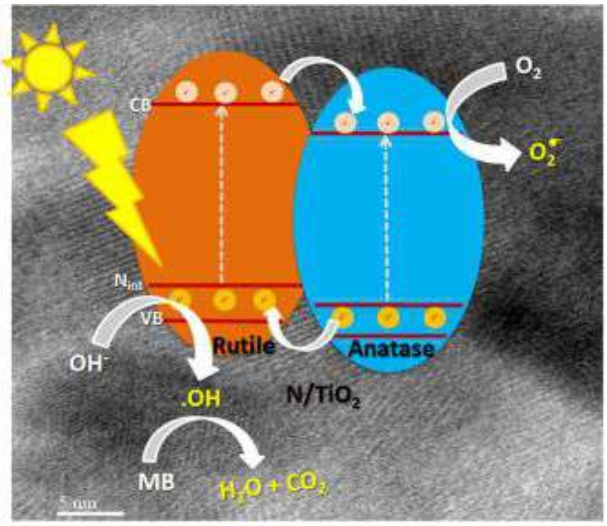


Fonte: do autor

rutilo e anatase apresentam maior eficiência em fotocatálise ao formar uma heterojunção na interface que se transforma em canal eletrônico (WANG et al., 2018; FANG; CHEN; ZHU, 2017), ou seja, elétrons fotoexcitados em rutilo vão para a banda de condução de anatase, onde reagem com moléculas de oxigênio, enquanto que buracos formados pela irradiação de anatase se movem para a banda de valência de rutilo através das heterojunções descritas acima. Em rutilo, esses buracos participam do processo de fotocatálise ao reagir com hidroxilas existentes na solução (PENG et al., 2019). Considerado que as amostras com menores dopagens apresentaram ambas as fases em proporções semelhantes, é possível que esse processo seja responsável por aumentar a eficiência fotocatalítica dos filmes ao aumentar o tempo de vida de pares elétro-buraco ao separá-los na interface de heterojunções (CHENG et al., 1995; ASSAYEHEGN et al., 2020). A proporção entre as fases é, também, um importante parâmetro na eficiência do processo de degradação de pigmentos (JIANG et al., 2018). Esse processo é apresentado na figura 53.

A rota química da participação de lantanídeos no processo de degradação de azul de metileno é descrita abaixo, começando pela irradiação de TiO_2.

Figura 53 – Diagrama de bandas na interface de estruturas anatase e rutilo de TiO_2



Fonte: ASSAYEHEGN et al.

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow TiO_2(h^+ + e^-) \tag{8.1}$$

Com a liberação de pares elétron-buraco, os íons de lantanídeos presentes no filme reagem com moléculas de oxigênio presentes na solução.

$$TiO_2(e^-) + Er^{3+}/Yb^{3+} \longrightarrow TiO_2 + Er^{2+}/Yb^{2+} \tag{8.2}$$

$$Er^{2+}/Yb^{2+} + O_2 \longrightarrow Er^{3+}/Yb^{3+} + {O_2}^- \tag{8.3}$$

E de forma semelhante, reagindo com hidroxilas no ambiente.

$$Er^{2+}/Yb^{2+} + O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow Er^{3+}/Yb^{3+} + H_2O_2 \tag{8.4}$$

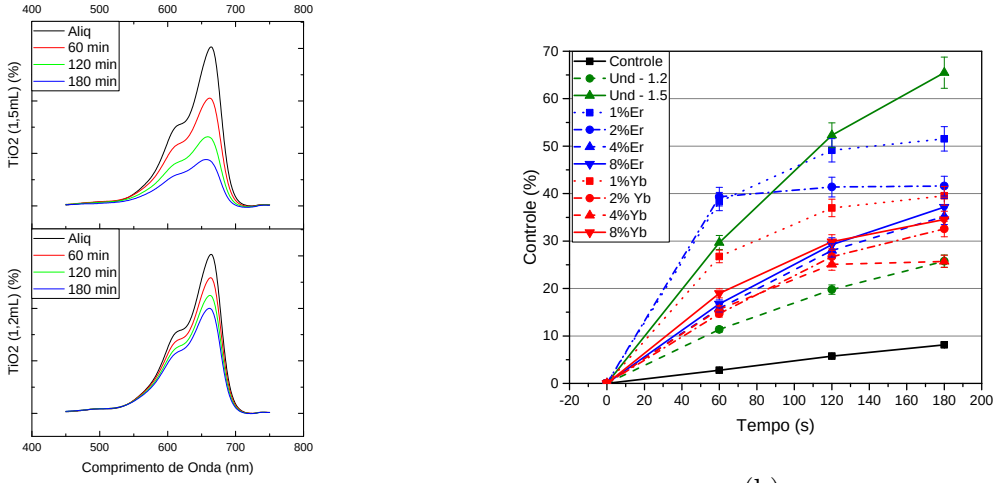
$$H_2O_2 + {O_2}^- \longrightarrow OH + OH^- + O_2 \tag{8.5}$$

Essas reações tendem a ocorrer em sítios na superfície do material dopado, onde íons dos lantanídeos usados formam um nível de energia abaixo da banda de condução, permitindo, assim, reações à energias mais baixas (PENG et al., 2019).

A maior eficiência observada ao comparar os filmes da figura 54(a) é relacionada a essa mistura de fase decorrente da maior presença de ácido nítrico durante deposição e formação de filme.

Apesar da alta eficiência observada em ambas sequências de amostras (depositadas com maior concentração de HNO_3 e dopadas), foi observada uma maior eficiência quanto a adsorção de azul de metileno para filmes dopados. A hipótese apontada para explicar a alta eficiência das amostras é a mistura de fases e formação de heterojunções no filme que

Figura 54 – a) Absorbância de filmes de TiO_2 com diferentes volumes de HNO_3; b) Degradação normalizada ao longo do tempo de filmes dopados



(a) (b)

Fonte: do autor

são responsáveis por extender o tempo de vida médio de pares elétron-buraco, assim como um aumento da área de superfície por aumentar a rugosidade dos filmes, ao menos para filmes dopados.

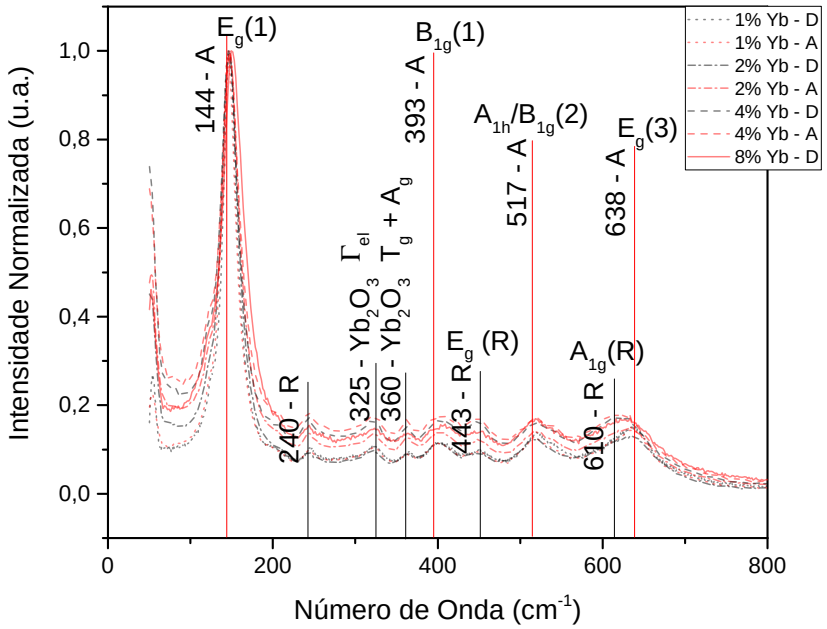
Para melhor entender o processo de adsorção e validar a hipótese de que íons Ln^{3+} são sítios na superfície do filme onde o pigmento alcança uma ligação, amostras testadas no processo de fotocatálise e amostras equivalentes que não passaram pelo processo de fotocatálise foram observadas por espectroscopia Raman, discutida na próxima seção.

8.4 Espectroscopia Raman

Como pode ser concluído da figura 51, uma grande parte de MB deve ter sido adsorvida na superfície dos filmes dopados. Para identificar onde ocorre a adsorção do pigmento na superfície dos filmes, foi realizada espectroscopia Raman dos filmes dopados que foram submersos na solução com pigmentação e filmes dopados que não foram. O resultado para o espectro entre 50 e 900 cm^{-1} é apresentado na figura 55.

É possível identificar picos relacionados tanto à presença de estruturas anatase quanto de rutilo (HARDCASTLE, 2011), resultado esperado e de acordo com os difratogramas obtidos por difração de raios-X assim como picos do óxido Yb_2O_3 (PANDEY et al., 2013). Porém, não foram encontrados picos que diferenciassem amostras expostas e não expostas à azul de metileno ou diferenças marcantes nas amostras por terem sido usadas nos experimentos. Uma hipótese para a ausência de picos que podem ser relacionados à adsorção do pigmento à superfície seria a presença de picos de intensidade para

Figura 55 – Espectro observado para as amostras antes (marcadas com -A, em linhas negras) e depois (marcadas com -D em linhas vermelhas). Linhas verticais são relacionadas a picos de anatase (vermelho, A) e rutilo (preto, B)



Fonte: do Autor

maiores valores de número de onda, resultantes da menor energia de ligação esperada para ligações com moléculas orgânicas (MOGHARI et al., 2016), o que deverá ser investigado oportunamente.

8.5 Caracterizações elétricas por analise de corrente foto-induzida

As figuras 56(a), 56(b) e 56(c) mostram resultados de medidas de excitação e consequente decaimento da corrente elétrica na amostra de TiO_2:8at% Yb às diferentes temperaturas (100, 200 e 300 K) e diferentes comprimentos de onda da fonte de excitação: lâmpada de deutério (pico de emissão em 250 nm), laser He-Cd (325 nm) e LED azul (450 nm). O período de excitação, no qual a amostra ficou sob emissão de fonte foi de 9 min e períodos de decaimento variam entre 10 e 12 min.

O detalhe de cada figura corresponde aos valores normalizados de corrente para cada medida, isso foi feito para comparar o comportamento relativo entre as diferentes medidas de excitação. As correntes obtidas para todos os casos são relativamente baixas, inclusive para a temperatura ambiente e deve-se notar que em um único caso, durante a exposição da amostra ao laser de He-Cd, uma corrente de saturação foi alcançada durante o período de excitação, em cerca de 4 min. Essa corrente de saturação é observada na

figura 56(b), neste caso vale destacar que o laser He-Cd, diferentemente das outras duas fontes, é uma fonte colimada, sendo capaz de saturar uma região menor da amostra mais rapidamente.

Tanto a lâmpada de deutério como o laser de He-Cd emitem fótons com energia acima do *bandgap* observado para a amostra (da ordem de 3,3eV, considerando a amostra como anatase e transição indireta), enquanto o LED de InGaN emite abaixo desse valor (2,75 eV), isso fica bastante evidente comparando a corrente máxima atingida durante durante o período de excitação.

A figura 57 compara o aumento relativo de cada fonte em seu principal comprimento de onda para diferentes temperaturas e compara esses valores de aumento de corrente com a absorbância encontrada para a amostra TiO_2:8atYb%. É possível observar, a partir da figura 57, a maior absorbância do filme em menores comprimentos de onda, que leva a uma maior absorção dos principais picos da lâmpada de deutério e do laser He-Cd, enquanto a fonte InGaN, que emite em 450 nm (2,75 eV), é fracamente absorvida, o que leva a um aumento relativamente pequeno da corrente.

Um ponto interessante a se observar e comparar com os detalhes da figura 56, em que amostras mostraram um aumento relativo (comparado à corrente inicial) maior para temperaturas de 200K, ao invés de temperaturas mais altas (300K neste caso) como seria esperado de um semicondutor. Nestes casos, é possível que a concentração de portadores livres em equilíbrio térmico seja menor, porém, a concentração de portadores livres, excitados meta-estavelmente, é maior (SCALVI; BUENO, 2019).

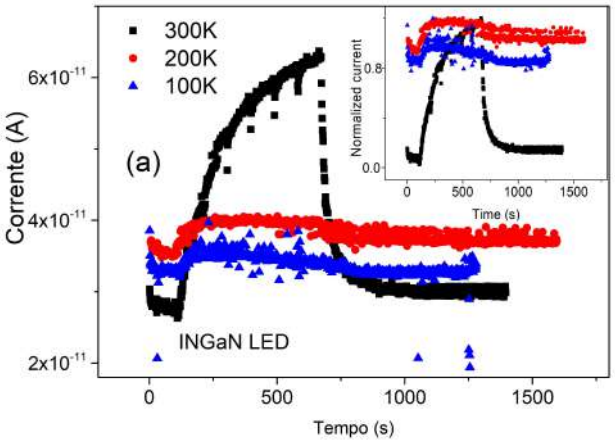
A taxa de geração e recombinação de elétrons a partir da fotoexcitação é um processo dinâmico que pode ser modelado a partir da equação 8.6:

$$\frac{dn}{dt} = -\sum_i c_{ni}.N^i_{Def}(vazio) + \sum_i e_{ni}N^i_{Def}(ocupado) + G_{e-h} + R_{e-h} \tag{8.6}$$

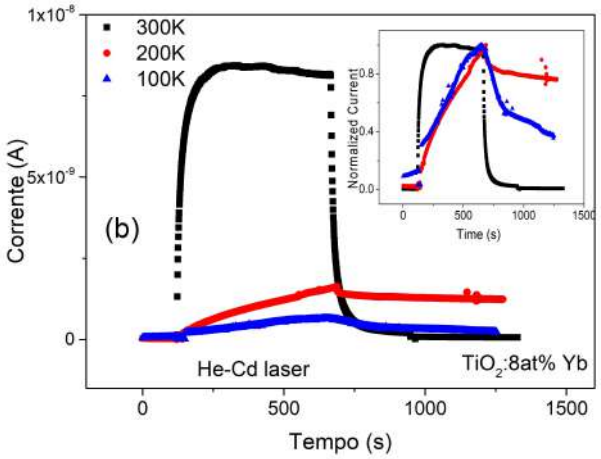
Essa equação descreve o processo de excitação e captura de elétrons (principal portador de cargas de um semicondutor tipo-n), com $N^i_{Def}(vazio)$ e $N^i_{Def}(ocupado)$ se referindo a ocupação de um número i de defeitos *intrabandgap*, ionizados e não-ionizados respectivamente. c_{ni} é a taxa de captura dependente da temperatura do $i$nésimo defeito e e_{ni} é a taxa de emissão de portadores pelo mesmo defeito (SCALVI; BUENO, 2019).

Considerando os diferentes comportamentos observados para as diferentes fontes de excitação na figura 56 verifica-se que há diferentes pesos para os diferentes termos da equação 8.6. Para irradiação por LED de InGaN, e_{ni} é o termo mais relevante, com elétrons sendo gerados apenas a partir de defeitos *intrabandgap*, pois os fótons dessa fonte não possuem energia suficiente para excitar pares elétron-buraco a partir do *bandgap*. Dessa forma, também o mecanismo de armadilhamento mais relevante é c_{ni} o que justifica a

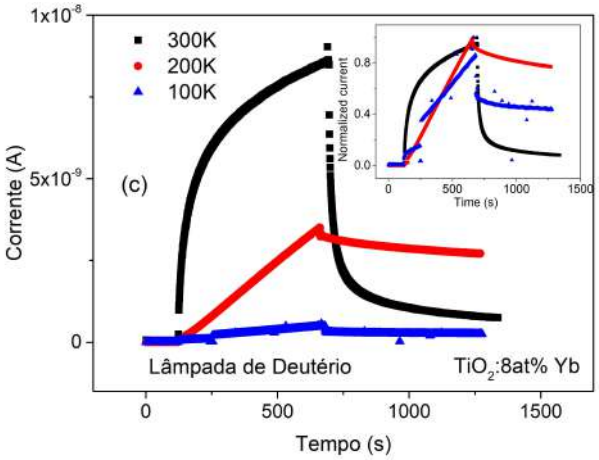
Figura 56 – Excitação de corrente fotoinduzida, e decaimento na amostra TiO_2:8at% Yb a partir de 3 diferentes fontes.



(a) Excitação por LED InGaN



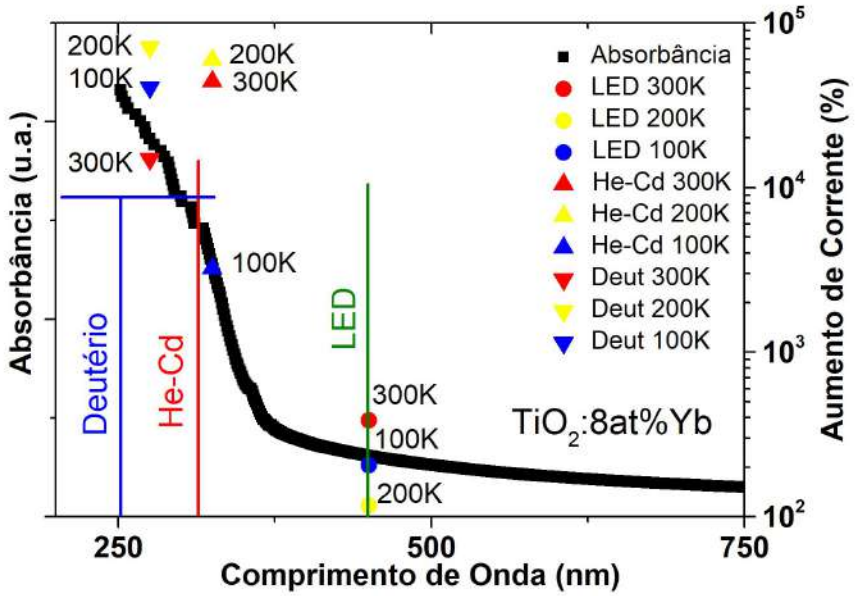
(b) Excitação por laser He-Cd



(c) Excitação por lâmpada de deutério

Fonte: do Autor

Figura 57 – Aumento da corrente na amostra de TiO_2:8at% para diferentes temperaturas e fontes de excitação. Dados de absorbância são plotados em preto para comparação.



Fonte: Do autor

excitação e o decaimento mais lentos.

Comparativamente às outras fontes, a irradiação com LED de InGaN resultou em uma corrente absoluta menor. À baixas temperaturas (200 e 100 K) o aumento de corrente é ainda menor, o que pode ser identificado como elétrons presos em defeitos altamente localizados com forte acoplamento elétron-fonon (CHADI; CHANG, 1989).

Para irradiação por He-Cd, cuja energia é acima do *bandgap* observado para o filme, os termos mais relevantes se tornam G_{e-h} para geração de pares elétron-buraco, e R_{e-h} para decaimento. A taxa mais rápida de geração de pares, assim como a fonte colimada podem ser relacionados a rápida saturação da corrente foto-induzida. No caso de menor temperatura (200 e 100K) as menores velocidades de excitação e decaimento são consistentes com isso, pois, o processo é dependente da temperatura do material.

Para irradiação com a lâmpada de deutério, que pode ser observada na figura 56(c), uma combinação de ambos tipos de excitação ocorre. A larga faixa de energia dos fótons irradiados permite a excitação tanto de estados *intrabandgap* como da banda de valência. Além disso, a emissão difusa da lâmpada de deutério resulta num aumento de corrente mais lento, porém, atingindo uma maior área da amostra, alcançando valores absolutos semelhantes aos observados na figura 56(b) (excitação pelo laser He-Cd) e não apresentando saturação de corrente.

Este tipo de experimento permite modelar a captura de portadores de carga presentes na amostra, fornecendo parâmetros importantes como a energia de captura e a barreira de potencial no contorno de grão (SCALVI; BUENO, 2019). Fazer um modelamento completo é proposta de trabalho futuro para TiO_2 dopados com Ln^{3+} e para as amostras de heteroestruturas usadas neste trabalho. De qualquer forma propõe-se aqui uma abordagem preliminar que é descrita na subseção adiante.

8.5.1 Modelagem do decaimento

Para melhor entender os mecanismos de armadilhamento de elétrons existentes com a dopagem de itérbio, os perfis experimentais de decaimento da corrente foto-induzida, apresentados na seção anterior (que podem ser observados normalizados na figura 58 nesta seção), foram utilizados para encontrar as energias de barreiras de potencial (E_{cap}) de acordo com a teoria e método descritos em MORAIS; SCALVI,2007, aplicados para dopagem de SnO_2 com Er. O decaimento de elétrons foto-excitados da banda de condução para os defeitos ionizados é dado por:

$$\frac{dn}{dt} = -V_{th} \cdot \gamma_n \cdot n \cdot N_{Def}^{+} \tag{8.7}$$

Onde V_{th} é a velocidade de elétrons livres em função da temperatura ($(3kT/m)^{1/2}$), γ_n é a seção transversal de captura termicamente ativada, n é a concentração de carregadores, e N_{Def}^{+} é o número de defeitos ionizados.

Supondo, assim como MORAIS; SCALVI, que o lantanídeo é singularmente ionizado, podemos considerar que cada defeito é ionizado uma vez, então $N_{Def}^{+} -> n$, assim, temos, e considerando longos tempos de recombinação de pares:

$$\gamma_n = \gamma_{\inf} \cdot exp\left(-\frac{E_{cap}}{kT}\right) \tag{8.8}$$

Onde γ_∞ é a seção transversal com captura constante e E_{cap} é a energia de captura. A equação 8.7 tem solução trivial dada por:

$$n = \frac{n(0)}{(1 + n(0)V_{th}\gamma_n t)} \tag{8.9}$$

Considerando que o principal fator que reduz mobilidade é espalhamento em contorno de grãos para estes materiais e que a mobilidade é dada por (ZHANG; MA, 1996):

$$\mu = A \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \tag{8.10}$$

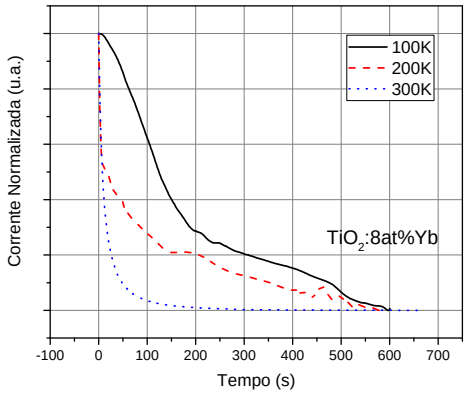
Com A uma constante, ϕ a barreira de potencial do espalhamento no contorno de grão e μ a mobilidade de portadores de carga no filme. Substituindo os valores e as aplicando as considerações à resistência dependente do tempo após foto-excitação:

$$\begin{aligned} R(t) &= \frac{K_R}{(qn\mu)} \\ &= C_x + \frac{K_R T(3k/m^*)^{1/2}\gamma_\infty exp(-(E_{cap}-\phi)/kT)t}{Aq} \end{aligned} \tag{8.11}$$

Ou seja, a dependencia da resistência deve possuir uma relação linear com o tempo. Considerando a primeira derivada como uma constante para cada temperatura:

$$\frac{dR}{dt} = slope = K_f T exp\left[-\frac{E_{cap}-\phi}{kT}\right] \tag{8.12}$$

Figura 58 – Decaimento de corrente fotoexcitada ao longo de 10 min para diferentes temperaturas



Fonte: Do autor

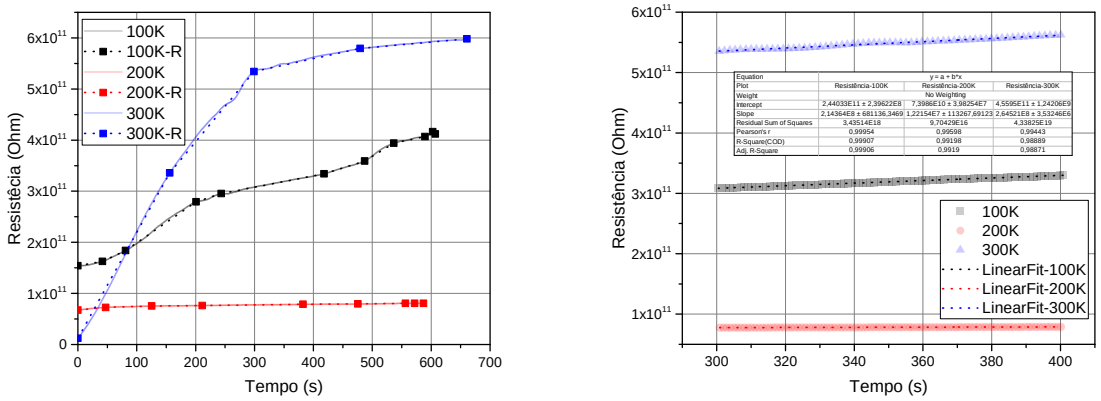
Para identificar regiões de decaimento linear e homogeneo, a partir dos dados de decaimento de corrente fotoexcitada, foram calculados os valores de resistência da amostra ao longo do tempo, a partir dos dados observados do decaimento da corrente.

Com o *plot* dos dados, que podem ser observados como linhas contínuas na figura 59(a), foi utilizado o algoritmo Ramer-Douglas-Peucker (RDP) para encontrar curvas simlares com um menor número de pontos, facilitando, assim, a identificação de regiões que se aproximam do comportamento linear (RAMER, 1972).

Identificando essas regiões, é possível encontrar o *slope* necessário da equação 8.12. Dividindo pela temperatura e aplicando o logaritmo à igualdade, temos:

$$ln(slope/T) = K_f\left[-\frac{E_{cap}-\phi}{kT}\right] \tag{8.13}$$

Figura 59 – a) Plot de resistência ao longo do tempo e redução de pontos por RDP; b) Região linear entre 300 e 400s de decaimento

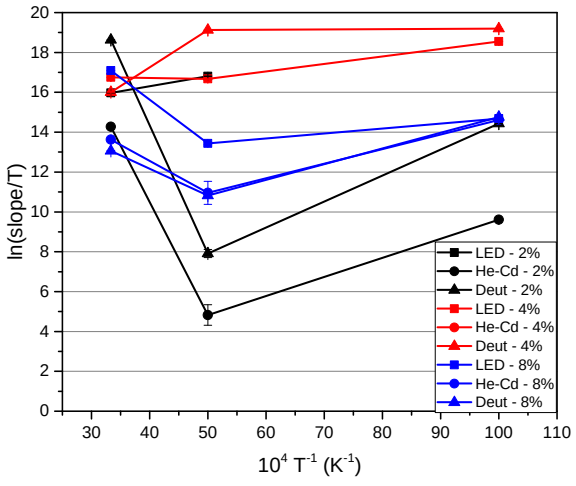


(a) (b)

Fonte: do autor

A partir da equação 8.13 é possível encontrar o valor de $(E_{cap} - \phi)$ pela inclinação da aproximação linear do *plot* na figura 60.

Figura 60 – Plot de $ln(slope/T)$ por T^{-1} para filmes de TiO_2 dopados com 2, 4 e 8at% Yb com diferentes fontes de excitação



Fonte: Do autor

Infelizmente, o baixo número de pontos obtidos a partir de medidas para diferentes temperaturas (apenas 3 temperaturas com intervalo grande entre elas) e a distância entre os pontos existentes, garantem uma grande dispersão de valores para as energias de captura. Essa dispersão e a drástica variação pode ser consequência da mudança de mecanismos de

armadilhamento para diferentes temperaturas.

A região de temperatura utilizada no artigo utilizado como base (MORAIS; SCALVI, 2007) fica entre 200 e 300K, onde os efeitos de espalhamento e armadilhamento possuem pesos diferentes, como descrito na equação 8.6 em que defeitos *intrabandgap*, ionizados e não-ionizados e suas respectivas taxas de captura são dependentes da temperatura (SCALVI; BUENO, 2019). Ainda assim, no referido artigo, nesta faixa de temperatura os defeitos e consequente comportamento de aprisionamento de elétrons se dividem em duas categorias, ligados às vacâncias de oxigênio e à captura por ions de Er^{3+}.

Os resultados reportados aqui inconclusivos para encontrar as energias de captura para a amostra em questão, porém, como uma demonstração do método valida o processo e apresenta uma base para futuras investigações. Este trabalho pode ser retomado para TiO_2 dopado com Yb, investigando temperaturas intermediárias entre aquelas reportadas aqui, com excitação por diferentes fontes de luz, e o método aqui descrito será responsável por avaliações precisas das principais variáveis referentes ao transporte elétrico foto-induzido neste material, como a energia de captura e a barreira de potencial no contorno de grão.

9 Heteroestruturas

9.1 Filmes de SnO_2 e TiO_2 depositado pelo método bifásico

Heteroestruturas compostas de SnO_2/TiO_2 foram depositadas da seguinte forma: um contato elétrico foi depositado sobre substrato para criar uma interface com o primeiro material depositado, depois foram depositadas 5 camadas de SnO_2 e em seguida 2 camadas de TiO_2 e por fim mais dois contatos elétricos sobre TiO_2, conforme já mostrado no diagrama esquemático na figura 31.

A solução de SnO_2 utilizada foi previamante reduzida em 70% de seu volume e 1.4 mL de Triton X-100 adicionado para aumentar sua viscosidade.

A solução de TiO_2 utilizada foi descrita na seção 4.1.1, com a adição de 0.4 mL de Triton X-100 e 0.9 mL de HNO_3 à solução. Heteroestruturas produzidas dessa forma são descritas na tabela 11.

Tabela 11 – Amostras de heteroestruturas. Deposição de TiO_2 foi feita com método bifásico.

Amostra	2ªFase de TiO2
Sn/Ti:0	Removida
Sn/Ti:3	0,3 cm
Sn/Ti:6	0.6 cm

9.1.1 Deposição de SnO_2 com e sem Triton X-100

O método descrito na seção 4.2 para obtenção da solução precursora de SnO_2 foi utilizado para produção de filmes finos, porém, várias tentativas resultaram em filmes sem aderência a substratos ou que não mostraram, em perfis obtidos através de difração de raios-X (DRX), alguma cristalinidade em amostras preparadas.

A utilização do mesmo surfactante (Triton X-100) que foi utilizado para preparação de um número de amostras de TiO_2 em semelhantes proporções (1,6% da massa de Sn), resultou em uma melhora tanto na aderência como na cristalinidade.

Uma investigação mais detalhada, relacionando o uso do surfactante e como sua adição altera a formação de filmes foi realizada em parceria com outros integrantes do laboratório, resultando em um artigo sobre os efeitos do surfactante não-iônico na formação dos filmes, assim como em diferentes aspectos da morfologia resultante, como um grande número de poros observados e alta rugosidade (FONSECA et al., 2021). Como o surfactante foi usado especificamente nos filmes de SnO_2 que foram utilizados na confecção da heteroestrutura, cabe aqui uma explicação deste uso.

Para melhor entender o papel do surfactante especificamente na deposição de SnO_2

e o resultado obtido, é necessário entender o comportamento do surfactante durante a preparação dos filmes.MITSUDA; KIMURA; MURAHASHI (1989) descrevem o processo de evaporação do polímero em ar (gás contendo oxigênio) como um processo de degradação do polímero e de sua evaporação em partes, começando pela parte hidrofílica quando o surfactante é aquecido a cerca de 250 °C. A parte lipofílica da molécula de Triton X-100 é eliminada com temperaturas maiores em períodos mais longos, como proposto por MITSUDA; KIMURA; MURAHASHI (1989): 350 °C por 30 min. O tratamento final aplicado para a preparação das amostras deve ser suficiente para eliminação dos componentes orgânicos dentro da amostra. É interessante notar que neste trabalho, em amostras preparadas de forma semelhante, foram encontrados poros de grande volume que podem ser relacionados a expulsão do trecho lipofílico do surfactante de regiões mais profundas do filme durante sinterização e cristalização.

Considerando os tratamentos térmicos utilizados nesses filmes de SnO_2: intermediário de 250 °C por 10 min e final de 450°C por 1 hora com rampa de 1 °C/minuto, é esperado, então, que a parte hidrofílica seja removida durante os tratamentos térmicos intermediários, enquanto a parte lipofílica fica presa na amostra em estado sólido ou líquido até o tratamento térmico final, quando a temperatura e tempo de tratamento são suficientes para remover o material (MITSUDA; KIMURA; MURAHASHI, 1989).

A evaporação do trecho hidrofílico durante tratamentos térmicos intermediários podem ser a razão pela qual a aderência do filme no substrato melhora, seguindo o aumento da viscosidade e das interações intermoleculares que atraem moléculas da superfície do substrato, do solvente e do material suspenso na solução. Com a evaporação do trecho que constitui a maioria da molécula, a perda gradual de volume pela amostra cria regiões de menor pressão que puxam e movem o material envolta através de forças capilares e colisões causadas pela ejeção dos componentes da parte lipofílica, aumentando assim a aderência ao criar ligações intermoleculares mais estáveis.

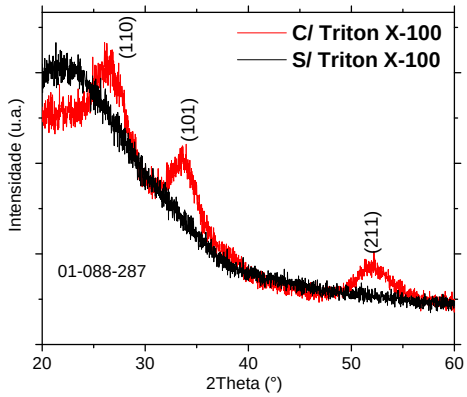
Com o objetivo de analisar os efeitos da presença seguida de eliminação do surfactante nas amostras, pós e filmes de SnO_2 foram preparados.

Na figura 61 o difratograma de dois filmes preparados sem (linha negra) e com (linha vermelha) o uso do surfactante.

Na figura 62, amostras de pós com e sem a adição de surfactante foram tratadas a 550 e 1000 °C. Os perfis encontrados por difração não apresentam estruturas que podem conter carbono, ou seja, o polímero introduzido na solução é completamente removido durante o tratamento térmico para ambas temperaturas.

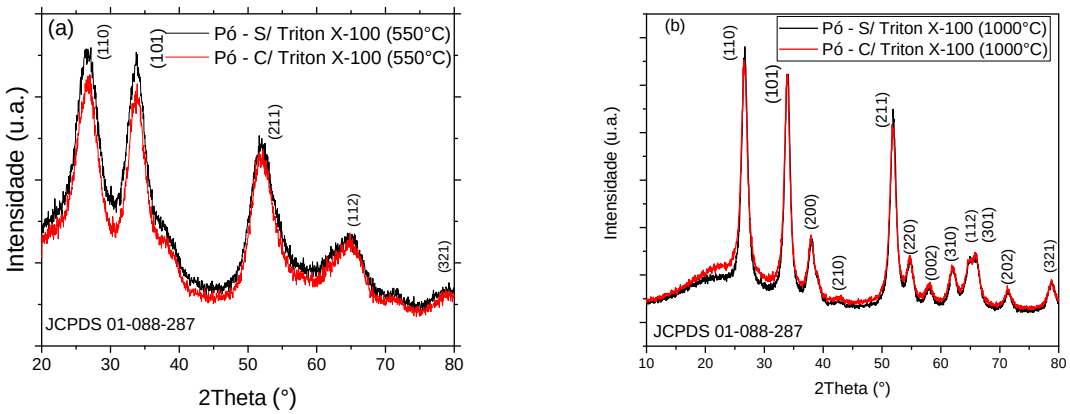
Dessa forma, o surfactante providencia sítios de nucleação que facilitam o estabelecimento de ligações entre os cristais de SnO_2 e a superfície do substrato (YANG; CORTI; FRANSES, 2017). Ao ser removido via tratamento térmico, a ejeção dos componentes do surfactante que ainda restam para se decompor, não afetam a aderência do filme no substrato, sendo possível considerar que depois de reduzir a energia de ligação necessária,

Figura 61 – Perfis de difração de raios-X de amostras preparadas com e sem assistência do surfactante Triton X-100



Fonte: FONSECA et al. (2021)

Figura 62 – Perfil de difração de pó de SnO_2 preparado com a adição de 1.6% de Triton X-100, tratados a diferentes temperaturas. Com e sem Triton X-100 tratados a 550°C (a) e tratados a 1000°C (b).



Fonte: FONSECA et al. (2021)

sua eliminação não causa a perda de aderência do filme, o que teria sido observado em amostras tratadas a temperaturas altas.

Tratamentos térmicos breves de alta temperatura fornecem energia para a evaporação do trecho lipofílico que deixa poros no filme ao se decompor e ser eliminado do filme. Tratamentos mais longos podem providenciar oportunidades de sinterização necessária para que poros se fechem.

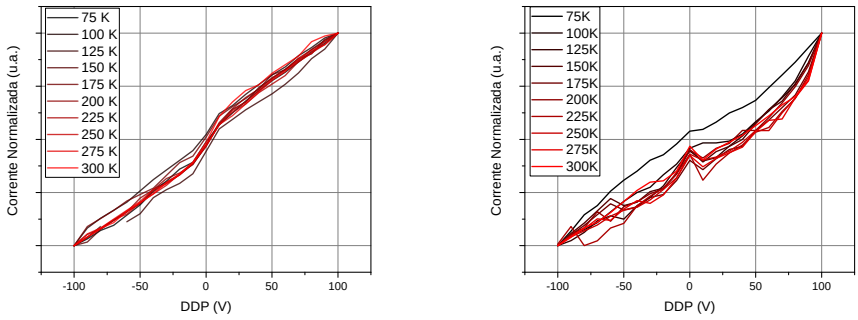
Pela natureza não-iônica do surfactante, poderíamos analisar seu papel na formação de estruturas e ganho de aderência no filme como um catalisador, criando um número de

sítios e pontes de ligações intermoleculares mais estáveis e que requerem baixa energia e que ainda, quando removidos através de tratamentos térmicos, essas pontes são transferidas e ligam substrato e filme.

9.1.2 Medidas elétricas

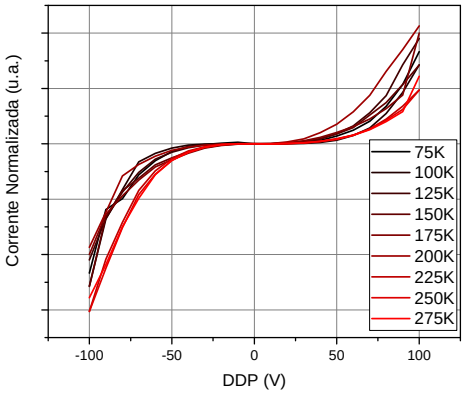
Figuras 63 e 64 mostram valores de corrente em função de tensão aplicada em heteroestruturas TiO_2/SnO_2 em vácuo em diferentes temperaturas (entre 75 e 300K).

Figura 63 – Série de medidas de corrente por tensão para diferentes temperaturas em vácuo obtidas na heteroestrutura Sn/Ti:0 (a) e Sn/Ti:3 (b)



Fonte: Do autor

Figura 64 – Série de medidas de corrente por tensão para diferentes temperaturas em vácuo obtidas na heteroestrutura Sn/Ti:6



Fonte: Do autor

A mudança de comportamento observada pode ser relacionada ao menor volume depositado com uma maior altura da fase I. Como descrito anteriormente, aumentar a altura da fase I tende a reduzir material depositado devido a pressão exercida pelo fluido

durante deposição. Ao reduzir esse volume e massa depositada o material que é depositado agrega mais fortemente ao material já depositado (neste caso SnO_2) e forma interfaces mais homogeneas, que apresentam o comportamento observado em heterojunções tipo II.

Ao reduzir o volume de material depositado durante o *dip-coating*, a probabilidade de partículas se fixarem em material já depositado aumenta. Isso leva, com deposições sequenciais sobre regiões mais rugosas, com elevações e detalhes morfológicos, à regiões ainda mais elevadas com ainda maiores superfícies (BRINKER; HURD, 1994). O resultado é um maior fluxo de solvente evaporado nessa região e possível drenagem de solvente de regiões próximas (FAUSTINI et al., 2010) levando a um acúmulo ainda maior de material numa região da amostra que já apresenta aglomeração de material depositado.

10 Conclusões

A proposta deste trabalho aborda o desenvolvimento e investigação de um método de preparação de filmes finos a partir de soluções heterogêneas. O desenvolvimento desse trabalho girou, então, em torno do método de preparação das soluções em busca de rotas de síntese que encontrassem equilíbrio enquanto separadas.

Apesar da literatura existente sobre esse método específico ser pequena, foi possível, a partir da literatura consultada, experimentar com derivações de rotas químicas já conhecidas e bem estabelecidas. Alterações e investigações dessas diferentes rotas químicas foram feitas, modificando parâmetros facilmente manipuláveis como tempo de aquecimento e temperatura, porém ainda estudando o efeito de alterações mais complexas como mudança de reagentes, concentrações, pureza e pH da solução precursora.

O desenvolvimento do trabalho levou a produção de um número de filmes a partir da modificação do método utilizado por HANAOR et al. (2012). Com o estudo de pequenas derivações do método inicial, como a introdução de ácido nítrico e a evaporação mais energética, foi possível observar a influência do pH na estabilidade da solução e a maior perda de solvente que levou a formação do sistema bifásico. O estudo dessas variações levou ao estudo das propriedades resultantes nos filmes com a preparação de dispositivos a partir das soluções preparadas.

Diversos resultados foram relacionados diretamente como consequência do uso do método de deposição bifásico proposto, como a alteração do regime de dreno e da superfície de filmes e também a formação de heterojunções com a redução de volume para formação de grandes aglomerados durante deposição. Essas relações podem ainda ser investigadas para melhor entender como parâmetros como viscosidade, saturação, acidez de ambas as fases e a altura da segunda fase dos sistemas preparados podem resultar em filmes mais ou menos espessos, mais ou menos rugosos, mais ou menos cristalinos, entre outras propriedades.

A interpretação dos resultados foi realizada de forma mais qualitativa que quantitativa, com comparações entre filmes depositados pelo método convencional e o proposto como principal meio de investigação. Como exemplo, os resultados da aplicação dos filmes para fotocatálise, levaram a uma maior eficiência na degradação de azul de metileno (com menor volume de material usado) e alterando o mecanismo de drenagem sem diminuir a velocidade de deposição. Além disso, este metodo também pôde ser aplicado para a formação de heteroestruturas com de SnO_2.

A investigação sobre a dopagem de dióxido de titânio com lantanídeos também começou pela adaptação de métodos encontrados na literatura e preparação de filmes e dispositivos para aplicação e estudo em laboratório.

Observações de filmes, pós e pastilhas revelaram que uma concentração de ácido nítrico e a dopagem com lantanídeos são mecanismos que, respectivamente, favorecem ou inibem a transição anatase-rutilo. Amostras com baixa dopagem (e, como demonstrado no trabalho, maior concentração de HNO_3) têm uma maior quantidade de rutilo em sua estrutura, enquanto amostras com maiores dopagens apresentam predominância de anatase. Maiores dopagens também facilitam a nucleação de cristalitos, o que leva a formação de cristalitos pequenos e bases largas nos difratogramas de raios-X. A presença de uma maior concentração de HNO_3 dificulta o crescimento da fase anatase, o que permite o crescimento de cristais rutilo em temperaturas mais baixas. O aumento da concentração de dopantes inibe a formação de rutilo ao garantir uma maior estabilidade da estrutura cristalina com íons situados nos contornos de grão.

A aplicação de filmes para fotocatálise apresentou uma maior eficiência em relação a filmes não dopados, com três propriedades responsáveis por essa melhora: a mistura de fases aparente em amostras com menor dopagem, a presença de íons na superfície dos filmes e aumento da área de superfície das amostras.

A observação da corrente durante excitação fotoinduzida e seu decaimento no escuro, revelaram diferentes comportamentos em diferentes regimes dominados pela presença de defeitos *intrabandgap* e pela rápida recombinação de pares elétron-buraco em amostras com 8at% Yb.

Ainda que a modelagem do decaimento de correntes foto-induzidas não tenha resultado em uma interpretação física satisfatória, gerou a produção de código e algoritmo para facilitar possíveis estudos nessa área, o que deverá ter grande aplicação.

Ainda existem diversas incógnitas e espaço para melhor investigar o método proposto no trabalho e a dopagem de dióxido de titânio com lantânídeos. A investigação da composição da fase superior, efeito de turbulência na concentração e como a velocidade de deposição afeta a deposição e topologia do filme seriam pontos interessantes para promover um estudo mais expansivo sobre o método.

De forma semelhante, a dopagem de dióxido de titânio, apesar de possuir uma maior presença na literatura, ainda pode oferecer oportunidades para contínua investigação. O estudo da possível relação da presença de íons Ln^{3+} na superfície do filme e a alta adsorção encontrada, a alta eficiência dos filmes na degradação de azul de metileno e mais temas, tais como a função dos orbitais d e f no decaimento de corrente fotoinduzida e muitos outros pontos que podem ser interessantes para uma variedade de aplicações.

Produção Científica Durante o Período

Enzo A. Barreira, **Luiz F. K. Pedrini**, Miguel H. Boratto, Luis V. A. Scalvi, *A dynamic time-temperature-dependent process for thermal oxidation of Sn leading to SnO_x thin films: Impedance Spectroscopy Study*, publicado em *International Journal of Modern Physics B*, DOI: 10.1142/S0217979220501842.

Luiz F. Kaezmarek Pedrini, Stevan B. O. Santos, Luciana D. Trino, Luis V. A. Scalvi, *Anatase-rutile transition and photo-induced conductivity of highly Yb-doped TiO_2 films deposited by acid sol-gel dip-coating method*, publicado no *Journal of Electronic Materials*, DOI: 10.1007/s11664-020-08416-z.

Lucas P. Fonseca, **Luiz F. K. Pedrini**, João V. M. Lima, Lucas C. Escaliante, Stevan B. O. Santos, Luis V. A. Scalvi, *Enhancement of surface properties of sol-gel tin dioxide thin films with addition of surfactant in the precursor solution*, publicado no *Applied Physics A*, DOI: 10.1007/s00339-021-04647-x.

Luiz F. K. Pedrini, Lucas C. Escaliante, Luis V. A. Scalvi, *Deposition of TiO_2 thin films by dip-coating technique from a two-phase solution and application to photocatalysis.* Publicado pela *Materials Research* como parte de uma edição especial da 1.ª Reunião Técnica Virtual do POSMAT.

Patente

Uma patente foi adquirida para o programa elaborado: *PeakSearch* através da Agência Unesp de Inovação (AUIN) processo 20CI098; Publicado em Revista da Propriedade Industrial n.º 2608, número de processo: BR 51 2020 002936-1

Participação em eventos

Foram publicados dois resumos da apresentação em eventos científicos, com participação em um terceiro.

O primeiro foi apresentado na forma de pôster na 1.ª Reunião Técnica Virtual do POSMAT, realizado em 7 e 8 de dezembro de 2020: *Deposição de filmes-finos de TiO_2 por método dip-coating bifásico e aplicação dos filmes resultantes para fotocatálise.* Autores: Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini, Luis Vicente de Andrade Scalvi. O resumo pode ser acessado em: *https://www.even3.com.br/anais/rtvposmat/*

O segundo resumo foi apresentado no *2021 International Conference on Electronic Materials (2021 IUMRS-ICEM)* e no *XIX Brazilian Materials Research Soci-*

ety Meeting (XIX B-MRS) realizado de 30 de agosto a 3 de setembro de 2021.: *Two-phase heterogeneous precursor solution for sol-gel dip-coating.* Autores:Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini, Luis Vicente de Andrade Scalvi. O resumo pode ser acessado em: *https://www.sbpmat.org.br/19encontro/proceedings/*

O terceiro resumo foi apresentado no *2021 International Conference on Electronic Materials (2021 IUMRS-ICEM)* por Lucas Prado Fonseca e no *XIX Brazilian Materials Research Society Meeting (XIX B-MRS)* realizado de 30 de agosto a 3 de setembro de 2021.: *Deposition of SnO_2 and ZrO_2 thin films, forming transparent heterostructure for use in optoelectronic devices.* Autores: Lucas Prado Fonseca, Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini, Luis Vicente de Andrade Scalvi. O resumo pode ser acessado em: *https://www.sbpmat.org.br/19encontro/proceedings/*

Referências

ASIIMWE, G. M.; MWABORA, J. M. et al. Influence of pore size on the optical and electrical properties of screen printed tio2 thin films. 2016. Citado na página 78.

ASSAYEHEGN, E. et al. Fabrication of tunable anatase/rutile heterojunction n/tio2 nanophotocatalyst for enhanced visible light degradation activity. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 515, p. 145966, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 85 e 86.

BAKRI, A. et al. Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties. v. 1788, n. 1, p. 030030, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 37.

BARNETT, R. K. *Characterisation Methods of Organic Thin Films with Applications Toward Implantable Bionic Devices*. Dissertação (Mestrado) — James Cook University, 2007. Citado na página 38.

BARREIRA, E. A. et al. A dynamic time-temperature-dependent process for thermal oxidation of sn leading to sno x thin films: Impedance spectroscopy study. *International Journal of Modern Physics B*, World Scientific, v. 34, n. 19, p. 2050184, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 53.

BARROS, A. D. d. et al. *Caracterização de filmes finos de oxido de titanio obtidos atraves de RTP par aplicação em ISFETs*. Dissertação (Mestrado) — UNICAMP, 2008. Citado na página 20.

BELTRAN, A. et al. Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for $TiO_2/SnO_2/TiO_2$ and $SnO_2/TiO_2/\ SnO_2$ composite systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 38, p. 8943–8952, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 20, 27, 42 e 43.

BHETHANABOTLA, V. C.; RUSSELL, D. R.; KUHN, J. N. Assessment of mechanisms for enhanced performance of yb/er/titania photocatalysts for organic degradation: Role of rare earth elements in the titania phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 202, p. 156–164, 2017. Citado na página 23.

BORATTO, M. H. et al. Effects of solution history on sol-gel processed tin-oxide thin-film transistors. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 99, n. 12, p. 4000–4006, 2016. Citado na página 49.

BORLAF, M. et al. Synthesis and photocatalytic activity of eu3+-doped nanoparticulate TiO_2 sols and thermal stability of the resulting xerogels. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 144, n. 1-2, p. 8–16, 2014. Citado na página 33.

BRINKER, C. et al. Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 147, p. 424–436, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.

BRINKER, C. J.; HURD, A. J. Fundamentals of sol-gel dip-coating. *Journal de Physique III*, EDP Sciences, v. 4, n. 7, p. 1231–1242, 1994. Citado 4 vezes nas páginas 34, 35, 67 e 100.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. [S.l.]: Academic press, 2013. Citado na página 36.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Fundamentals of materials science and engineering*. [S.l.]: Wiley London, UK:, 2000. v. 471660817. Citado na página 55.

CARDOSO, W. d. S.; LONGO, C.; PAOLI, M.-A. D. Preparation of optically transparent electrodes. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 28, n. 2, p. 345–349, 2005. Citado na página 26.

CERATTI, D. R. et al. A new dip coating method to obtain large-surface coatings with a minimum of solution. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 27, n. 34, p. 4958–4962, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 40.

CHADI, D.; CHANG, K.-J. Energetics of dx-center formation in gaas and al x ga 1- x as alloys. *Physical Review B*, APS, v. 39, n. 14, p. 10063, 1989. Citado na página 91.

CHENG, H. et al. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 663–671, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 85.

CHIODINI, N. et al. Sno 2 nanocrystals in sio 2: a wide-band-gap quantum-dot system. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 81, n. 9, p. 1702–1704, 2002. Citado na página 27.

CHOPRA, K. L. Thin film phenomena. McGraw-hill, 1969. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 83.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Local structure modification and phase transformation of tio 2 nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. *International Nano Letters*, Springer, v. 3, n. 1, p. 55, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 83.

CULLITY, B.; STOCK, S. Elements of x-ray diffraction, prentice hall. *Upper Saddle River, NJ*, p. 388, 2001. Citado na página 54.

DEWHURST, J.; LOWTHER, J. High-pressure structural phases of titanium dioxide. *Physical Review B*, APS, v. 54, n. 6, p. R3673, 1996. Citado na página 19.

DINCER, I.; ACAR, C. Innovation in hydrogen production. *international journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 42, n. 22, p. 14843–14864, 2017. Citado na página 19.

DING, K. et al. Study on the anatase to rutile phase transformation and controlled synthesis of rutile nanocrystals with the assistance of ionic liquid. *Langmuir*, ACS Publications, v. 26, n. 12, p. 10294–10302, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 20, 29 e 76.

DINH, V.-P. et al. Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium (iii) from aqueous solution onto pomelo fruit peel. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 44, p. 25847–25860, 2019. Citado na página 32.

DOCAMPO, P. et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–6, 2013. Citado na página 24.

EL-BAHY, Z. M.; ISMAIL, A. A.; MOHAMED, R. M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (direct blue). *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 166, n. 1, p. 138–143, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 48.

ESCALIANTE, L. C.; ROCHA, K. d. O.; SILVA, J. H. D. d. Stability of the photocatalytic activity of tio 2 deposited by reactive sputtering. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 24, 2021. Citado na página 74.

FANG, X.; CHEN, X.; ZHU, Z. Optical and photocatalytic properties of er 3+ and/or yb 3+ doped tio 2 photocatalysts. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 28, n. 1, p. 474–479, 2017. Citado na página 85.

FAUSTINI, M. et al. Preparation of sol- gel films by dip-coating in extreme conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 17, p. 7637–7645, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 37, 66 e 100.

FLORIANO, E. A. Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes finos de sno2 com dopagem de sb, e formação de heteroestruturas com tio2. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2012. Citado na página 27.

FLORIANO, E. A. et al. Preparation of TiO_2/SnO_2 thin films by sol–gel method and periodic b3lyp simulations. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 118, n. 31, p. 5857–5865, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 27, 42 e 43.

FONSECA, L. P. et al. Enhancement of surface properties of solgel tin dioxide thin films with addition of surfactant in the precursor solution. *Applied Physics A*, Springer, v. 127, n. 7, p. 1–12, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 96 e 98.

FRANCH, M. I. et al. Enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 by adsorbed aluminium (iii). *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 55, n. 2, p. 105–113, 2005. Citado na página 23.

GARCÍA-GABALDÓN, M. et al. Effect of porosity on the effective electrical conductivity of different ceramic membranes used as separators in eletrochemical reactors. *Journal of membrane science*, Elsevier, v. 280, n. 1-2, p. 536–544, 2006. Citado na página 78.

GHAEMI, M.; GHAFOURI, E.; NESHATI, J. Influence of the nonionic surfactant triton x-100 on electrocrystallization and electrochemical performance of lead dioxide electrode. *Journal of power sources*, Elsevier, v. 157, n. 1, p. 550–562, 2006. Citado na página 30.

GIRAO, H. T. *Pressure-induced disorder in bulk and nanometric SnO2*. Tese (Doutorado), 2018. Citado na página 28.

GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: Springer, 2017. Citado na página 57.

GU, F. et al. Luminescent characteristics of eu3+ in SnO_2 nanoparticles. *Optical Materials*, Elsevier, v. 25, n. 1, p. 59–64, 2004. Citado na página 26.

HAENLE, M. et al. An extended spectrum bactericidal titanium dioxide (tio 2) coating for metallic implants: in vitro effectiveness against mrsa and mechanical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 22, n. 2, p. 381–387, 2011. Citado na página 19.

HAIDER, A. J.; JAMEEL, Z. N.; AL-HUSSAINI, I. H. Review on: titanium dioxide applications. *Energy Procedia*, Elsevier, v. 157, p. 17–29, 2019. Citado na página 19.

HANAOR, D. A. et al. Single and mixed phase tio2 powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide. *Advances in Applied Ceramics*, Taylor & Francis, v. 111, n. 3, p. 149–158, 2012. Citado 6 vezes nas páginas 24, 25, 26, 39, 45 e 101.

HANAOR, D. A.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, Springer, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 82.

HARDCASTLE, F. Raman spectroscopy of titania (tio 2) nanotubular water-splitting catalysts. *Journal of the Arkansas academy of science*, v. 65, n. 1, p. 43–48, 2011. Citado na página 87.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química nova*, Soc Brasileira Quimica, p. 171–180, 1995. Citado na página 31.

HOLY, V. et al. X-ray reflection from rough layered systems. *Physical review B*, APS, v. 47, n. 23, p. 15896, 1993. Citado na página 38.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001. Citado na página 57.

JACQUEMIN, J.; ALIBERT, C.; MURCIA, M. D. Electrotransmission spectra of stannic oxide single crystals near the fundamental threshold. *Physica Status Solidi B Basic Research*, v. 51, n. 1, p. K75–K76, 1972. Citado na página 27.

JAVORIČ, S.; KOSEC, M.; MALIČ, B. Water–based synthesis of la0, 5sr0, 5coo3 (lsco) electrodes for ferroelectric thin films. *Integrated Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 30, n. 1-4, p. 309–316, 2000. Citado na página 30.

JEAN, J.; RING, T. Nucleation and growth of monosized titania powders from alcohol solution. *Langmuir*, ACS Publications, v. 2, n. 2, p. 251–255, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.

JIA, J. et al. On the crystal structural control of sputtered tio 2 thin films. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2016. Citado na página 20.

JIANG, X. et al. Anatase and rutile in evonik aeroxide p25: heterojunctioned or individual nanoparticles? *Catalysis Today*, Elsevier, v. 300, p. 12–17, 2018. Citado na página 85.

JIN, Y. et al. Improvement of swanepoel method for deriving the thickness and the optical properties of chalcogenide thin films. *Optics express*, Optical Society of America, v. 25, n. 1, p. 440–451, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 82 e 117.

JOHNSTON, W. M.; MA, T.; KIENLE, B. H. Translucency parameter of colorants for maxillofacial prostheses. *International Journal of Prosthodontics*, v. 8, n. 1, 1995. Citado na página 19.

KALYANASUNDARAM, K. *Dye-sensitized solar cells*. [S.l.]: CRC press, 2010. Citado na página 21.

KANAI, N. et al. Photocatalytic efficiency of TiO_2/SnO_2 thin film stacks prepared by dc magnetron sputtering. *Vacuum*, Elsevier, v. 74, n. 3-4, p. 723–727, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 42.

KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase tio 2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochemical & Photobiological Sciences*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 4, p. 602–609, 2013. Citado na página 19.

KAZEMI, M.; MOHAMMADIZADEH, M. Superhydrophilicity and photocatalytic activity of sol–gel deposited nanosized titania thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 519, n. 19, p. 6432–6437, 2011. Citado na página 23.

KHAREL, P. L.; ZAMBORINI, F. P.; ALPHENAAR, B. W. Enhancing the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells with rare-earth metal oxide nanoparticles. *Journal of The Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 165, n. 3, p. H52–H56, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 23.

KIM, G. W.; KIM, M.; PARK, Y. D. Effect of solvent exchange at the biphasic dip-coating interface on the formation of polythiophene thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 122, n. 4, p. 2432–2439, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 30.

KITTEL, C. *Introdução À Física Do Estado Sólido* . [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.

KUMARI, L. et al. Effect of surfactants on the structure and morphology of magnesium borate hydroxide nanowhiskers synthesized by hydrothermal route. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 5, n. 1, p. 149, 2010. Citado na página 30.

LABHANE, P. K.; SONAWANE, G. H.; SONAWANE, S. H. Influence of rare-earth metal on the zinc oxide nanostructures: application in the photocatalytic degradation of methylene blue and p-nitro phenol. *Green Processing and Synthesis*, De Gruyter, v. 7, n. 4, p. 360–371, 2018. Citado na página 33.

LEE, H.-C.; HWANG, W.-S. Substrate effects on the oxygen gas sensing properties of SnO_2/TiO_2 thin films. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 253, n. 4, p. 1889–1897, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 27.

LIANG, C.-H. et al. The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange i in aqueous er3-TiO_2 suspension. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 138, n. 3, p. 471–478, 2006. Citado na página 23.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; JR, J. T. Y. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995. Citado na página 22.

LUO, W. et al. Er3+-doped anatase tio2 nanocrystals: Crystal-field levels, excited-state dynamics, upconversion, and defect luminescence. *Small*, Wiley Online Library, v. 7, n. 21, p. 3046–3056, 2011. Citado na página 23.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-model studies on epitaxial tio 2 films. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 62.

MACHADO, D. H. et al. Influence of thermal annealing on the properties of evaporated er-doped sno2. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 120, p. 110585, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 33.

MARDARE, D. et al. On the structural properties and optical transmittance of TiO_2 rf sputtered thin films. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 156, n. 1-4, p. 200–206, 2000. Citado na página 56.

MATHEWS, N. et al. TiO_2 thin films–influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties. *Solar Energy*, Elsevier, v. 83, n. 9, p. 1499–1508, 2009. Citado na página 33.

MELSHEIMER, J.; ZIEGLER, D. Band gap energy and urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 129, n. 1-2, p. 35–47, 1985. Citado na página 83.

MIKAMI, M. et al. First-principles study of titanium dioxide: Rutile and anatase. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 39, n. 8B, p. L847–L850, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

MIKAMI, M. et al. Lattice dynamics and dielectric properties of TiO_2 anatase: a first-principles study. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 15, p. 155–213, 2002. Citado na página 20.

MITSUDA, K.; KIMURA, H.; MURAHASHI, T. Evaporation and decomposition of triton x-100 under various gases and temperatures. *Journal of materials science*, Springer, v. 24, n. 2, p. 413–419, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 97.

MOGHARI, M. D. et al. Optimised methylene-blue detection and quantification using conventional raman spectroscopy. Sydney, Australia: Macquarie University, 2016. Citado na página 88.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. Decay of photo-excited conductivity of er-doped SnO_2 thin films. *Journal of materials science*, Springer, v. 42, n. 7, p. 2216–2221, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 92 e 95.

MORAIS, E. A. de et al. Rare earth centers properties and electron trapping in SnO_2 thin films produced by sol-gel route. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 354, n. 42-44, p. 4840–4845, 2008. Citado na página 28.

MOURÃO, H. et al. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009. Citado na página 23.

NIE, X. et al. Doping of tio2 polymorphs for altered optical and photocatalytic properties. *International Journal of Photoenergy*, Hindawi, v. 2009, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 28.

NOGAMI, M.; ENOMOTO, T.; HAYAKAWA, T. Enhanced fluorescence of eu3+ induced by energy transfer from nanosized SnO_2 crystals in glass. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 97, n. 3-4, p. 147–152, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 28.

NOZIK, A. Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 14, n. 1-2, p. 115–120, 2002. Citado na página 19.

OBREGÓN, S. et al. High-performance er3+–TiO_2 system: dual up-conversion and electronic role of the lanthanide. *Journal of catalysis*, Elsevier, v. 299, p. 298–306, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

OHSAKI, H. et al. Photocatalytic properties of SnO_2/TiO_2 multilayers. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 502, n. 1-2, p. 138–142, 2006. Citado na página 33.

PANDEY, S. D. et al. Anharmonic behavior and structural phase transition in yb2o3. *AIP Advances*, American Institute of Physics, v. 3, n. 12, p. 122123, 2013. Citado na página 87.

PATTERSON, A. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical review*, APS, v. 56, n. 10, p. 978, 1939. Citado na página 115.

PEDRINI, L. F.; ESCALIANTE, L. C.; SCALVI, L. V. Deposition of tio 2 thin films by dip-coating technique from a two-phase solution method and application to photocatalysis. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 24, 2021. Citado na página 74.

PEDRINI, L. F. K. et al. Anatase–rutile transition and photo-induced conductivity of highly yb-doped tio 2 films deposited by acid sol–gel dip-coating method. *Journal of Electronic Materials*, Springer, p. 1–11, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 76.

PENG, F. C. et al. Influence of ytterbium doping on the visible light photocatalytic activity of mixed phase tio2 nanoparticles. In: TRANS TECH PUBL. *Key Engineering Materials*. [S.l.], 2019. v. 807, p. 18–25. Citado 4 vezes nas páginas 19, 83, 85 e 86.

PETER, A. et al. Uv light-assisted degradation of methyl orange, methylene blue, phenol, salicylic acid, and rhodamine b: photolysis versus photocatalyis. *Water, Air, & Soil Pollution*, Springer, v. 228, n. 1, p. 1–12, 2017. Citado na página 58.

PINEIZ, T. F. et al. Interface formation of nanostructured heterojunction SnO_2:eu/gaas and electronic transport properties. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 267, p. 200–205, 2013. Citado na página 28.

PINEIZ, T. F. et al. Interface formation and electrical transport in SnO_2: Eu3/gaas heterojunction deposited by sol–gel dip-coating and resistive evaporation. *Journal of electronic materials*, Springer, v. 39, n. 8, p. 1170–1176, 2010. Citado na página 28.

RAMER, U. An iterative procedure for the polygonal approximation of plane curves. *Computer graphics and image processing*, Elsevier, v. 1, n. 3, p. 244–256, 1972. Citado na página 93.

RANJIT, K. et al. Lanthanide oxide-doped titanium dioxide: Effective photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *Journal of materials science*, Springer, v. 34, n. 21, p. 5273–5280, 1999. Citado na página 23.

RAVARO, L. P. et al. Nanoparticle characterization of er-doped sno2 pellets obtained with different ph of colloidal suspension. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 114, n. 8, p. 084304, 2013. Citado na página 49.

RAY, S. C.; KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 102, n. 1-2, p. 73–80, 1998. Citado na página 26.

RESZCZYŃSKA, J. et al. Visible light activity of rare earth metal doped (er3, yb3 or er3/yb3) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 163, p. 40–49, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

RESZCZYŃSKA, J. et al. Photocatalytic activity and luminescence properties of re3+–TiO_2 nanocrystals prepared by sol–gel and hydrothermal methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 181, p. 825–837, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 23, 82 e 84.

RESZCZYNSKA, J. et al. Characterization and photocatalytic activity of rare earth metal-doped titanium dioxide. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, v. 48, n. 1, p. 201–208, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 24, 48 e 82.

ROBERTS, G. *Langmuir-blodgett films*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 40.

SAIEN, J. et al. Homogeneous and heterogeneous aops for rapid degradation of triton x-100 in aqueous media via uv light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 167, n. 1, p. 172–182, 2011. Citado na página 30.

SAQIB, N. us; ADNAN, R.; SHAH, I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO_2 for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, Springer, v. 23, n. 16, p. 15941–15951, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 81.

SCALVI, L. V.; BUENO, C. F. Transient decay of photoinduced current in semiconductors and heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 53, n. 3, p. 033001, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 89, 92 e 95.

SCHNELLER, T. et al. *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. [S.l.]: Springer, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 31, 36, 38, 39 e 61.

SERPONE, N. *Is the band gap of pristine TiO_2 narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?* [S.l.]: ACS Publications, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

SHAABAN, E. et al. Validity of swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, v. 121, n. 3, p. 628, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 56, 82 e 117.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. Citado na página 23.

SHANNON, R. t.; PREWITT, C. Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography, v. 26, n. 7, p. 1046–1048, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 76 e 82.

SLATER, J. C. Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 41, n. 10, p. 3199–3204, 1964. Citado na página 23.

SU, C.; HONG, B.-Y.; TSENG, C.-M. Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 96, n. 3, p. 119–126, 2004. Citado na página 20.

TANG, H. et al. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films. *Journal of applied physics*, AIP, v. 75, n. 4, p. 2042–2047, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous ge and si. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 3, n. 1, p. 37–46, 1968. Citado na página 56.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 83.

TERRIER, C.; CHATELON, J.; ROGER, J. Electrical and optical properties of sb:SnO_2 thin films obtained by the sol-gel method. *Thin solid films*, Elsevier, v. 295, n. 1-2, p. 95–100, 1997. Citado na página 27.

TRINO, L. D. et al. Surface physicochemical and structural analysis of functionalized titanium dioxide films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 546, p. 168–178, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 45.

WANG, X.-q. et al. Photocatalytic oxidation degradation mechanism study of methylene blue dye waste water with gr/ito2. In: EDP SCIENCES. *MATEC Web of Conferences*. [S.l.], 2018. v. 238, p. 03006. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 85.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. The transmission electron microscope. In: *Transmission electron microscopy*. [S.l.]: Springer, 1996. p. 3–17. Citado na página 56.

WU, X. M. et al. Preparation of limn2o4 thin films by aqueous solution deposition. *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 37, n. 14, p. 2345–2353, 2002. Citado na página 30.

WU, Y.-N. et al. Theoretical and experimental study of temperature effect on electronic and optical properties of tio2: comparing rutile and anatase. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 32, n. 40, p. 405705, 2020. Citado na página 20.

YANG, J. et al. Rapid synthesis of nanocrystalline TiO_2/SnO_2 binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 165, n. 1, p. 193–198, 2002. Citado na página 42.

YANG, Y.-J.; CORTI, D. S.; FRANSES, E. I. Effect of triton x-100 on the stability of titania nanoparticles against agglomeration and sedimentation: A masked depletion interaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 516, p. 296–304, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 97.

YOLDAS, B. E. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 21, n. 3, p. 1087–1092, 1986. Citado na página 26.

YU, J.; ZHAO, X.; ZHAO, Q. Photocatalytic activity of nanometer TiO_2 thin films prepared by the sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 69, n. 1-3, p. 25–29, 2001. Citado na página 33.

YUDOYONO, G. et al. Influence of ph on the formulation of TiO_2 powder prepared by co-precipitation of ticl3 and photocatalytic activity. In: AIP PUBLISHING. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2016. v. 1710, n. 1, p. 030011. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.

ZAKI, M. I. et al. Surface texture and specific adsorption sites of sol–gel synthesized anatase tio2 nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 45, n. 10, p. 1470–1475, 2010. Citado na página 78.

ZENG, W.; LIU, T.; WANG, Z. Impact of nb doping on gas-sensing performance of TiO_2 thick-film sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 166, p. 141–149, 2012. Citado na página 19.

ZENG, W. et al. Oxygen adsorption on anatase TiO_2 (101) and (001) surfaces from first principles. *Materials transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 51, n. 1, p. 171–175, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 78.

ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S. Probing the electronic structure and band gap evolution of titanium oxide clusters (tio2) n-(n= 1- 10) using photoelectron spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 129, n. 10, p. 3022–3026, 2007. Citado na página 63.

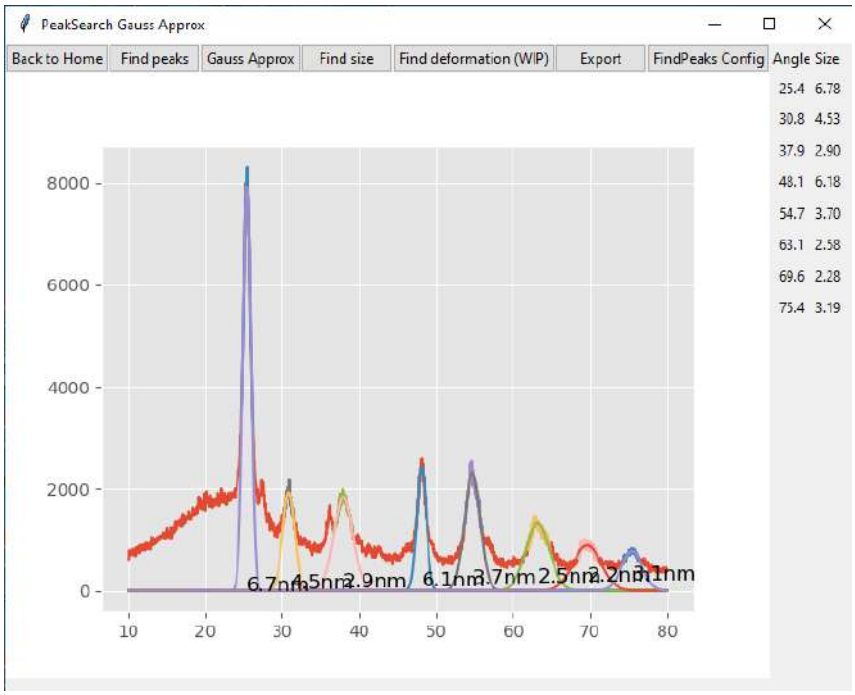
ZHANG, D.; MA, H. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films. *Applied physics A*, Springer, v. 62, n. 5, p. 487–492, 1996. Citado na página 92.

ZHANG, Y. et al. Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO_2. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 177, n. 10, p. 3490–3498, 2004. Citado na página 23.

APÊNDICE A – *Software* de cálculo de tamanho de cristalitos através da equação de Scherrer

Para facilitar e acelerar a caracterização de estruturas cristalinas de amostras através da observação de perfis de DRX, um programa de computador foi elaborado para encontrar o tamanho de cristalitos de acordo com a equação de Scherrer (PATTERSON, 1939). A figura A.1, mostra como o perfil de DRX de uma amostra de TiO_2 é analisado.

Figura A.1 – Software de identificação de picos e cálculo de tamanho de Cristalito pela equação de Scherrer



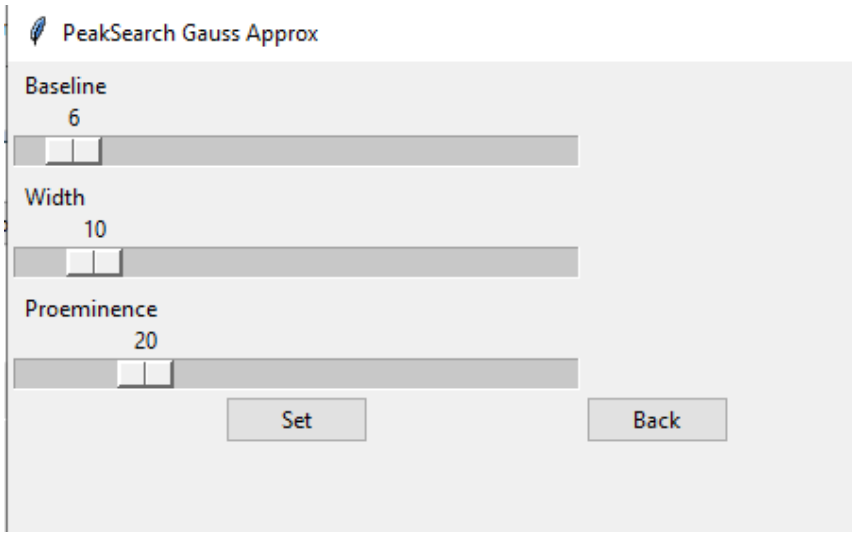
Fonte: do autor

A figura A.1 mostra picos identificados pelo programa, e curvas gaussianas aproximadas para a distribuição de pontos dos picos. Tendo identificado um número de pontos relacionados a um único pico do perfil, o algoritmo faz uma aproximação da distribuição dos pontos analisados para uma gaussiana. A partir disso, o programa identifica uma altura a partir dos dados originais e uma espessura a meia altura a partir da projeção de dados das curvas gaussianas impostas sobre o perfil. De acordo com a equação de Scherrer,

a largura a meia altura (β) e a posição do pico sendo obtidos a partir da gaussiana, e o programa obtém o tamanho de cristalitos referentes a cada pico.

A figura A.1 mostra como os parâmetros: *Baseline*, *Width* e *Proeminence* podem ser utilizados para a identificação de picos. *Baseline* determina o valor mínimo de intensidade a partir do qual um pico pode ser encontrado. *Width* determina a distância entre pontos que podem ser caracterizados como pertencendo ao mesmo pico. *Proeminence* determina o quanto um ponto se destaca da curva.

Figura A.2 – Parâmetros de configuração de busca e análise de picos dentro do perfil de DRX



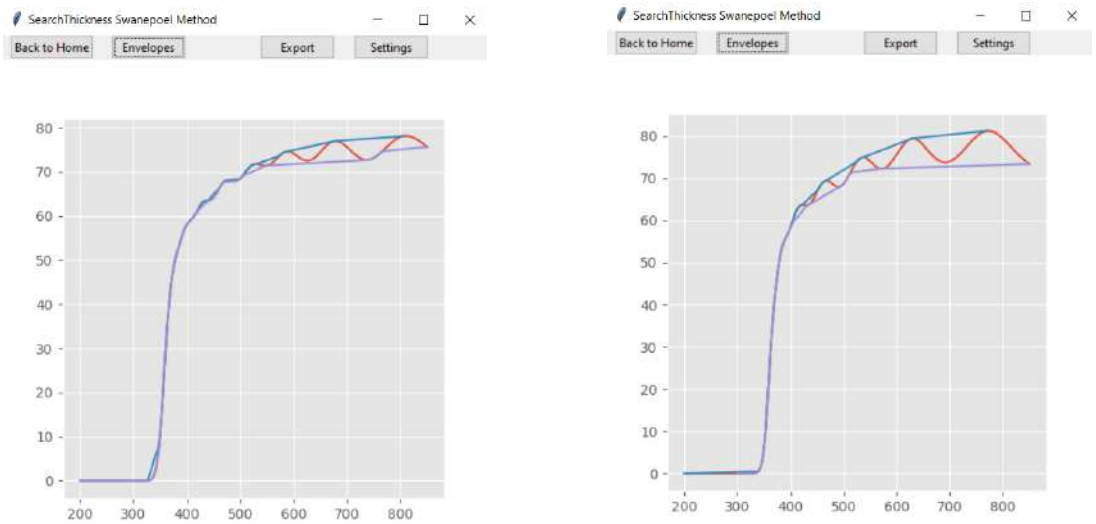
Fonte: do autor

O programa tem sido divulgado para colegas pesquisadores no POSMAT e está sendo utilizado como ferramenta quando necessário. Isso permite a evolução do *software* com conselhos, reclamações e *feedback* geral dos usuários. Publicado na Revista da Propriedade Industrial, número 2608, 29 de dezembro de 2020, seção VII (Programas de Computador) processo BR 51 2020 002936-1.

APÊNDICE B – *Software* para cálculo de espessura de filmes através do método de Swanepoel

Para facilitar e acelerar a caracterização de amostras através de perfis de transmitância, um algoritmo vem sendo elaborado para determinar índice de refração e espessura de um filme através do método de Swanepoel (SHAABAN et al., 2012; JIN et al., 2017). A figura B.1, mostra como o perfil de transmitância de uma amostra de TiO_2 é analisado.

Figura B.1 – Resultados de envelope de função.



Fonte: do autor

Os pontos selecionados são então usados para uma interpolação de grau configurável pelo usuário e um filtro Savitzky-Golay para suavizar a curva. Primeiramente um envelope superior e um envelope inferior são obtidos a partir do perfil para estabelecer o índice de refração do substrato 's' de acordo com:

$$s = \frac{1}{T_s} + (\frac{1}{T_s} - 1)^{0.5} \tag{B.1}$$

Onde Ts é a transmitância do substrato.

Com 's' conhecido, podemos encontrar n_1, o índice de refração do filme, através de:

$$n_1 = [N_1 + (N_1^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \tag{B.2}$$

Com N_1 para regiões transparentes:

$$N_1 = \frac{2s}{T_m} + \frac{s^2+1}{2} \tag{B.3}$$

E para regiões de pouca absorção:

$$N_1 = 2s\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2+1}{2} \tag{B.4}$$

T_M e T_m são os valores dos envelopes superior e inferior, respectivamente.
E assim a espessura 'd' é calculada a partir de:

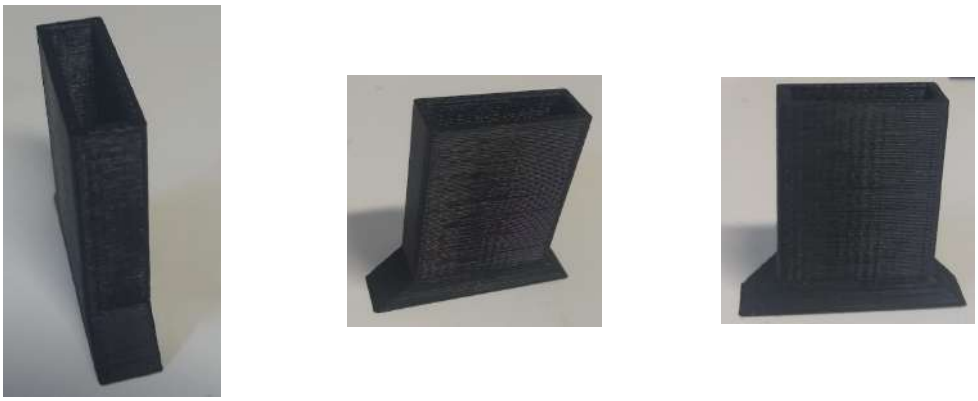
$$D = \frac{\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 n_{e2} - \lambda_2 n_e 1)} \tag{B.5}$$

Com n_{e1} e n_{e2} indices de dois maximos ou minimos consecutivos em λ_1 e λ_2.

APÊNDICE C – Design de recipiente para deposição por *dip-coating*

Como pode ser observado na seção de resultados, o uso de béqueres para deposição é comum em laboratório. Porém, para qualquer deposição por *dip-coating* em laboratório o uso de béqueres faz com que uma grande quantidade de solução seja necessária para molhar um substrato. Para testes que não requerem a produção de um número grande de amostras e para maior eficiência quanto a quantidade de solução utilizada e produzida, foi pensado um recipiente para o processo de *dip-coating* no laboratório, segundo os parâmetros comuns de substratos utilizados. A primeira versão foi impressa e testada em laboratório e pode ser observada abaixo na figura C.1.

Figura C.1 – Recipiente para deposição impresso em ABS preto



Fonte: do autor

O *design* mostrado na figura C.1 visa simplesmente reduzir a quantidade de solução necessária para a deposição de uma camada de filme, e tenta evitar que a submersão e emersão do substrato do volume da solução altere a velocidade de deposição.

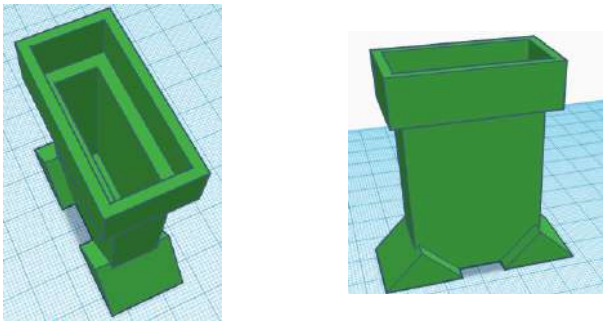
A escolha de materiais para composição do recipiente entre as opções mais comuns para impressão 3D: plástico ABS, ácido poliláctico, nylon, polipropileno, etc, ainda requer mais investigação para evitar degradação em contato com as soluções precursoras, assim como evitar a formação de pontos de nucleação na superfície em contato com a solução. Outra forma de evitar tais problemas seria o recobrimento do interior.

O material utilizado foi ABS, escolhido pela sua durabilidade e estabilidade. É possível encontrar ABS transparente, porém, para mais rapidamente e a menor custo testar a ideia, o recipiente foi impresso em ABS preto.

Para próximas iterações, materiais transparentes e/ou que resultam num produto final mais liso, como, por exemplo resina, podem ser testados. Além disso, aproveitando

da experiência utilizando o item, mais alterações serão feitas além das apresentadas pela imagem, como uma base mais larga, largura menor e abertura maior, assim como possivelmente uma tampa. Um exemplo disso está na figura C.2.

Figura C.2 – Imagens do design 3d do copo para deposição *dip-coating* em laboratório



Fonte: do autor