

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA
FILHO” PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

ERICK PIZARRO PRESTES

**INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO E DO FLUXO DE OXIGÊNIO SOBRE A
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE NIÓBIO**

Bauru
2023

Erick Pizarro Prestes

**INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO E DO FLUXO DE OXIGÊNIO SOBRE A
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE NIÓBIO**

Defesa apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologias de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru
2023

P936i

Prestes, Erick Pizarro

Influência do substrato e do fluxo de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica de filmes finos de óxido de nióbio / Erick Pizarro Prestes. -- Bauru, 2023

95 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: José Humberto Dias da Silva

1. filmes finos. 2. sputtering. 3. fotocatalise. 4. óxido de nióbio. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ERICK PIZARRO PRESTES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de julho do ano de 2023, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ERICK PIZARRO PRESTES, intitulada **Influência do substrato e do fluxo de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica de filmes finos de óxido de nióbio**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru, Prof. Dr. HEBERTON WENDER LUIZ DOS SANTOS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Prof. Dr. MARCELO RODRIGUES DA SILVA PELISSARI (Participação Virtual) do(a) Colégio Técnico Industrial / Faculdade de Engenharia 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. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

AGRADECIMENTOS

Inicialmente a Deus por me conceder persistência, força e saúde tanto física quanto mental, para desenvolver esse trabalho;

Aos meus pais, por todo amor e carinho, incentivo e apoio, sem eles provavelmente eu não teria chegado até aqui;

A minha esposa por todo amor, apoio e por me acompanhar nas idas e vindas ao laboratório em diversos momentos (até em fins de semana e feriados);

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pela imensa paciência, dedicação, pelas diversas conversas, compartilhando experiências, conselhos e por confiar em mim, mesmo sabendo da minha inexperiência e limitações;

Ao meu amigo de graduação e colega de laboratório João Saccoman, por me ajudar na deposição das amostras e pelas conversas descontraídas;

Ao meu colega de laboratório Lucas Caniati Escalante, pela paciência ao responder minhas dúvidas, por compartilhar experiências, pela parceria na escrita do artigo e por montar e ajudar nos reparos do sistema de fotocatalise;

Ao colega de laboratório, Lucas Jorge Affonço, por todas as respostas e conversas, mesmo a distância e pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura;

Também ao meu amigo Stevan Brayan Oliveira dos Santos, pela paciência, por responder as minhas dúvidas ao longo do mestrado e por me ajudar com medidas de difração de raios-X;

Ao Marcio, técnico do laboratório didático da UNESP Bauru, por me ensinar a utilizar o Microscópio de Força Atômica;

Ao Dr. André Luis de Jesus Pereira do ITA pelas medidas de Raman;

A todos os demais colegas de laboratório dos horários de café;

À UNIVESP pela bolsa concedida que possibilitou a conclusão do meu mestrado e a aquisição de experiência em docência à distância;

Aos membros da banca que contribuíram para composição da versão final;

A FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro que proporcionou a compra de vários equipamentos e insumos fundamentais para o desenvolvimento do trabalho.

*“Nunca deixe que lhe digam que não
vale a pena*

Acreditar no sonho que se tem”

Legião Urbana – Mais uma Vez

PRESTES, E. P. “Influência do substrato e do fluxo de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica de filmes finos de óxido de nióbio”. 2023. 95f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2023.

Resumo

Estudos recentes vêm destacando que os óxidos de nióbio são uma importante alternativa de fotocatalisador. Em consequência o número de estudos que investigam suas propriedades vem crescendo, em especial na última década. Para contribuir com esse tema, filmes finos de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) foram crescidos por *magnetron sputtering* reativo em substratos de Si, SiO_2 e óxido de estanho dopado com flúor (FTO) usando diferentes atmosferas de oxigênio. O objetivo foi analisar a influência do fluxo de oxigênio, rugosidade, tipo de substrato (semicondutor, isolante e condutor) e a espessura nas propriedades fotocatalíticas dos filmes. Com as medidas de espalhamento Raman e difração de Raios-X foi possível verificar que os filmes não apresentam estrutura cristalina definida. Por meio de medidas UV-Vis foi possível verificar a espessura e o *bandgap* óptico das amostras. Para avaliar a rugosidade dos filmes foi utilizada a microscopia confocal e a microscopia de força atômica e nos testes de fotocatalise utilizou-se o corante azul de metileno. Os filmes depositados em FTO exibiram uma degradação do corante melhor que a SiO_2 e o Si, possivelmente relacionada a sua maior rugosidade. Para testar essa hipótese os substratos de Si e SiO_2 foram submetidos a um tratamento mecânico com lixa. As amostras depositadas nos substratos tratados exibiram uma melhora considerável na degradação do corante, comparadas ao Si e SiO_2 com superfície polida. Comparando-se amostras de diferentes espessuras, observou-se um aumento na degradação do corante ao utilizar os filmes de 30 nm como fotocatalisadores. A hipótese principal para essa melhora na atividade é que a espessura de algumas dezenas de nanômetros possibilita a interação dos portadores, gerados no filme, com as bandas eletrônicas dos substratos, alterando o tempo de vida. O melhor catalisador foi obtido com a combinação do tratamento mecânico no substrato de Si com a espessura de 30 nm do filme.

Palavras – chave: *filmes finos, sputtering, fotocatalise, óxido de nióbio.*

PRESTES, E. P. “**Influence of substrate and oxygen flux on the photocatalytic activity of niobium thin films**”. 2023. 95f. Dissertation (Postgraduate Program in Materials Science and Technology) – UNESP, Bauru, 2023.

Abstract

Recent studies have highlighted that niobium oxides are an important alternative photocatalyst. Consequently, the number of studies investigating its properties has been increasing, especially in the last decade. To contribute to this theme, thin niobium pentoxide (Nb_2O_5) films were grown by reactive magnetron *sputtering* on Si, SiO_2 , and fluorine-doped tin oxide glass (FTO) substrates, using different oxygen atmospheres. The goal was to analyze the influence of the oxygen flux, roughness, type of substrate (semiconductor, insulator, and conductor), and thickness in the photocatalytic properties of the films. Raman scattering and X-ray diffraction measurements made it possible to verify that the films do not have a defined crystalline structure. Through optical characterizations, carried out by transmittance and reflectance in a UV-Vis technical, it was possible to verify the thickness and optical bandgap of the samples. Confocal microscopy and atomic force microscopy were used to evaluate the roughness of the films and to test the photocatalytic of the methylene blue dye was used. Films deposited on FTO exhibited better dye degradation than SiO_2 and Si, possibly related to their high roughness. The Si and SiO_2 substrates were submitted to a mechanical treatment with sandpaper to test this hypothesis. Samples deposited on sanded substrates exhibited considerable improvement in dye degradation compared to Si and SiO_2 with polished surfaces. Comparing samples of different thicknesses, an increase in the degradation was observed in the 30 nm films. The main hypothesis for this improvement in activity is that the thickness of a few tens of nanometers makes it possible for the carriers generated in the film to interact with the electronic bands of the substrates, affecting the lifetime. The best catalyst was obtained by combining mechanical treatment on the Si substrate with a film thickness of 30 nm.

Keywords: *thin films, sputtering, photocatalysis, niobium oxide.*

Sumário

1. INTRODUÇÃO	8
2. FUNDAMENTAÇÃO	12
2.1 FOTOCATÁLISE	12
2.3 POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO	14
2.4 ÓXIDO DE NIÓBIO	16
2.5 O Nb ₂ O ₅ COMO FOTOCATALISADOR	21
3. MÉTODOS E TÉCNICAS	24
3.1 <i>SPUTTERING</i>	24
3.2 CÁLCULO DA DEGRADAÇÃO PERCENTUAL DO CORANTE	27
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
4.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES POR <i>SPUTTERING</i>	29
4.2 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL	31
4.3 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	32
4.4 MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA, REFLETÂNCIA E ABSORBÂNCIA	32
4.5 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	33
4.6 MEDIDAS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	33
4.7 MEDIDAS DE MICROSCOPIA RAMAN.....	33
4.8 SISTEMA DE FOTOCATÁLISE	34
4.9 TESTES DE FOTOCATÁLISE	35
5. RESULTADOS E DICUSSÕES	37
5.1 SUPERFÍCIE E RUGOSIDADE	37
5.2 ESTRUTURA	47
5.3 ÓPTICA.....	50
5.4 FOTOCATÁLISE	58
5.4.1 <i>Degradação do Corante</i>	58
5.4.2 <i>Influência da rugosidade do substrato em filmes espessos</i>	64
5.4.3 <i>Influência da espessura em filmes mais espessos</i>	68
5.4.5 <i>Influência da espessura em filmes finos e com alta rugosidade</i>	69
5.4.6 <i>Influência do fluxo de O₂ usado no crescimento</i>	78
6. CONCLUSÃO	81
7. REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, há uma crescente apreensão mundial com os problemas ambientais, entre eles o descarte de poluentes na natureza, causado principalmente pelo trabalho industrial e agrícola (BORETTI; ROSA, 2019; ZHAO et al., 2019, 2022). Por isso, na década de 1930, leis de proteção e órgãos de fiscalização começaram a ser desenvolvida no Brasil a fim de controlar o descarte e minimizar estes impactos (MOURA, 2016). No estado de São Paulo, por exemplo, o controle de poluentes é regido pela Lei nº 997, de 31 de maio de 1976 que estabelece que qualquer empresa instalação ou construção considerada como fonte de poluição deve cumprir os requisitos para obter uma Licença Ambiental de Operação (LAO) (ESTADO DE SÃO PAULO, 1976). Além disto, a fiscalização fica a cargo dos órgãos municipais e da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). As empresas, então, devem se adequar para obter a LAO evitando punições, além de mostrar uma imagem positiva à população (TERAN, 2014).

As tecnologias industriais mais baratas utilizadas atualmente, que empregam o carvão ativado para tratamento de efluentes, são pouco eficazes para eliminar poluentes tóxicos como corantes de indústria têxtil e fármacos, como antibióticos e dipironas (ARAGÃO, 2018; DE MELLO PETERS et al., 2018; TERAN, 2014). Existem também outras técnicas como a incineração e tratamento biológico. Entretanto, essas muitas vezes geram resíduos, possuem tempo de tratamento longo ou custo elevado. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SANTANA; MITUSHASI; FERNANDES-MACHADO, 2010; SU et al., 2021).

Uma alternativa promissora as tecnologias convencionais para o tratamento de efluentes industriais envolve os processos oxidativos avançados (POAs). Processos físico-químico que de modo geral se baseiam na geração de radicais hidroxila, capazes de produzir mudanças na estrutura química dos poluentes (DE MELLO PETERS et al., 2018). Os radicais hidroxila são espécies altamente reativas que reagem com muitas moléculas orgânicas e inorgânicas e após uma série de reações intermediárias, promovem sua mineralização, resultando em produtos como CO₂, H₂O e sais inorgânicos. Entre os POAs está a fotocatalise, onde a geração dos

radicais hidroxila é realizada através da interação do catalisador com fótons (DIONYSIOU et al., 2016; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

É neste contexto que os materiais fotocatalíticos vêm ganhando destaque, sendo cada vez mais aperfeiçoados, por se apresentarem como uma alternativa promissora (AMETA et al., 2018; DIONYSIOU et al., 2016). Para isso, um material, que será o fotocatalisador, é inserido na solução e ao interagir com fótons, que possuem energia suficiente, geram os portadores de carga, elétrons e buracos. Os portadores, então, podem interagir com água ocasionando sua oxidação gerando radicais livres, como a hidroxila e os superóxidos extremamente oxidante que reagem com diversos compostos e possibilita aceleração da degradação de poluentes presentes na solução (FURUKAWA et al., 2012; JOSUÉ, 2021).

A técnica pode ser empregada através do uso de materiais sólidos ou líquidos. Quando existe um fotocatalisador líquido dissolvido em outro meio líquido, tendo somente uma fase, o processo pode ser denominado fotocatalise homogênea (ALBUQUERQUE et al., 2021; TERAN, 2014). Ou quando é feito através de fotocatalisador sólidos, ou seja, pós insolúveis ou filmes finos em contato com a solução são chamados de fotocatalise heterogênea, processo esse objeto de estudo do presente trabalho (ESCALIANTE; ROCHA; SILVA, 2021; JOSUÉ, 2021).

A fotocatalise heterogênea teve origem na década de 1970, a partir do trabalho Fujishima e Honda (1972). Uma das primeiras pesquisas de células fotoeletroquímicas que tinham o intuito de transformar a energia solar em química. Utilizando eletrodos de dióxido de titânio (TiO_2) os pesquisadores observaram que o semiconductor ao ser irradiado no interior de uma célula fotoeletroquímica, era capaz de gerar hidrogênio pelo processo de redução e oxigênio por processo de oxidação. (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Seguido esta mesma ideia o estudo de Inoue, Fujishima e Honda (1979), constatou um efeitos semelhantes utilizando eletrodos com semiconductor ZnO.

Mais tarde, estudos mostraram que o TiO_2 iluminado possibilitava a descontaminação de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos (PRUDEN, 1983; PRUDEN; OLLIS, 1983). Deste então a fotocatalise heterogênea passou a chamar atenção de vários pesquisadores que se dedicaram a explicar em detalhes os processos envolvidos na oxidação de diversos componentes orgânicos e inorgânicos.

Com isso, muitos pesquisadores também passaram a buscar outros semicondutores que apresentavam propriedades semelhantes ao TiO_2 (DJELLABI et al., 2021), como óxido de zinco (ZnO), o trióxido de tungstênio (WO_3) e o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Assim, surgiram diversos estudos onde estes semicondutores são utilizados de forma combinadas seja através de bicamadas, multicamadas ou como dopantes do TiO_2 (LIN; YANG; WANG, 2011; SZILÁGYI et al., 2012; ZHAO et al., 2016).

Um dos semicondutores que recentemente vêm ganhando destaque nas pesquisas são os óxidos de nióbio (LOPES et al., 2014). A quantidade de publicações que os utilizam como fotocatalisadores cresceu rapidamente nas últimas décadas, indicando que novas características e aplicações importantes estão sendo encontradas e propostas com base nesse material (SU et al., 2021). Entretanto, a quantidade de estudo de suas propriedades ainda é pequena.

Os trabalhos existentes que utilizam principalmente o pentóxido de nióbio destacam que devido a posição eletroquímica de suas bandas e ao seu *bandgap* largo ($\approx 3 \leq 3,4 \text{ eV}$), semelhante ao TiO_2 , o tornam relevante para ser utilizado como fotocatalisador. O Nb_2O_5 é utilizado em diversos estudos de fotocatalise como pó, nanopartículas de Nb_xO_y , também como dopantes com o intuito de elevar a absorção óptica, em nanotubos, nanofios, nanofolhas, e filmes porosos e heterojunções (ESTEVES et al., 2008; HIEU et al., 2017; JOSHI et al., 2013; LOPES et al., 2014; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SU et al., 2021).

Há vários tipos de soluções aquosas que são empregadas para análise da fotocatalise dos Nb_2O_5 e de outros fotocatalisadores (SU et al., 2021). São utilizados desde soluções orgânicas (ZARRIN; HESHMATPOUR, 2018), até mesmo soluções com resíduos gerados pelas atividades de mineração, como o cromo (IV). Entretanto, é mais comum o uso de corantes como a rodamina b, alaranjado de metila, vermelho congo, fenol e o azul de metileno para a análise e quantificação da eficiência dos fotocatalisadores (CHEN et al., 2016).

Assim, neste trabalho, optou-se por utilizar o corante azul metileno (MB) para análise da eficiência. O MB é um dos corantes mais comuns para avaliar a fotodegradação de compostos orgânicos em soluções aquosas (KHAN et al., 2021). Em alta concentração é tóxico, afeta animais e seres humanos, é muito usado para

tingir algodão, lã e seda, e também está presente na produção de borracha, papel, plástico e cosméticos variados (LIMA, 2017; PETER et al., 2017).

Há diversos métodos que podem ser utilizados para o crescimento dos filmes finos de óxido de nióbio. Entre os mais comuns estão o Laser Pulsado (FAKHRI; KHALID; SALIM, 2021) e as rotas químicas Sol-Gel (AKKAYA KÖMÜRÇÜ et al., 2022) empregadas para se adquirir filmes porosos. Entretanto, filmes com boa uniformidade e estabilidade vem sendo obtidos pela técnica de *Sputtering* (FERNANDES et al., 2019a; FOROUGH-ABARI; CADIEN, 2011). Outras vantagens que este método propicia envolve a produção em grandes áreas a custo reduzido e a deposição de diversos materiais, tais como: ligas metálicas, nitretos, óxidos, dopagens e heteroestruturas (SMITH, 1996). Além disso, possibilita um melhor controle dos parâmetros de deposição (RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004).

Logo, o controle dos parâmetros como potência, fluxo de oxigênio e pressão são fundamentais para se gerar a estabilidade da estrutura cristalina dos filmes, estabelecer a sua fase, estequiometria e a presença de vacâncias de oxigênio. O controle da temperatura do substrato é outro fator importante pois disponibiliza mais energia para que os átomos se difundam pelo substrato e formem sítios mais estáveis (FERNANDES et al., 2019a; FOROUGH-ABARI; CADIEN, 2011).

O foco deste trabalho está em estudar a fotocatalise utilizando filmes finos de óxido de nióbio como fotocatalisador crescido pela técnica de *Sputtering* Reativo. Pretende-se averiguar a influência de diferentes atmosferas de O₂ que podem gerar alterações relevantes na eficiência do fotocatalisador. Para isso os filmes foram depositados em diversos fluxos de O₂, em seguida, analisou-se sua capacidade de degradação de solução aquosa e, por fim, foi feita sua caracterização física e ótica. Outro ponto chave é averiguar se o substrato utilizado no crescimento dos filmes pode gerar interferência na eficiência do fotocatalisador. Por isso, filmes de óxido de nióbio foram crescidos em quatro substratos diferentes: sílica (SiO₂), silício (Si), vidro de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e em substratos de Si e SiO₂ que passaram por tratamento mecânico. Este processo foi realizado com objetivo de investigar se a modificação da rugosidade do substrato eleva a atividade fotocatalítica. Ideia semelhante foi aplicada por Medina, et. al. (2016) que obteve uma melhor resposta dos filmes de óxido de bismuto depositados por *sputtering* que tiveram os substratos submetidos a tratamento com lixa e jateamento.

2. FUNDAMENTAÇÃO

2.1 Fotocatálise

A catálise é o aceleração de uma reação provocado por um material que não é consumido no processo, denominado catalisador. Portanto, um catalisador é qualquer material (sólido, líquido) que ao ser adicionado a uma solução, podendo, ou não, ser ativado através de uma passagem de corrente elétrica (eletrocatalise) ou com absorção de fótons (fotocatálise), aumenta a velocidade da reação de uma solução (HOFFMANN et al., 1995; JOSUÉ, 2021; KISCH, 2015).

A fotocatalise heterogênea, como próprio nome sugere, é o emprego de um fotocatalisador sólido, normalmente um filme ou pó semicondutor ativado através de fótons que possuem energia maior que o *bandgap* do material. Por isso na fotocatalise o catalisador é definido como fotocatalisador. O Nb₂O₅, por exemplo, possui um *bandgap* 3 a 3,4 eV, assim como TiO₂ (com *bandgap* de aproximadamente 3,2 eV, dependendo de sua fase cristalina) (IDREES et al., 2019; SACCO et al., 2020) ambos semicondutores que apresentam propriedades fotocatalíticas quando excitados por radiação UV de $\lambda < 390 \text{ nm}$. (BAGNARA, 2011). Outros materiais já estudados para esse processo são ZnO (DI MAURO et al., 2017), Fe₂O₃ (ALBURAIH et al., 2023), WO₃ (BAECK et al., 2003), CdS (JOSHI; SHRIVASTAVA, 2011), GaP (STANDING et al., 2015), SiC (ZHOU et al., 2015), ZnS (FKIRI; MEZNI; SMIRI, 2018), SrTiO₃ (WANG et al., 2004), BaTiO₃ (KUMAR et al., 2019), MnTiO₃ (ALKAYKH; MBAREK; ALI-SHATTLE, 2020), ZrO₂ (SHINDE et al., 2021), entre outros.

A principal vantagem da fotocatalise heterogênea com filmes finos em relação a homogênea é que neste processo não é necessário utilizar métodos para se recuperar o fotocatalisador da solução aquosa após os testes. Ao contrário de amostras em pós ou líquidas, onde é necessário realizar mecanismos de separação para recuperar o fotocatalisador da solução aquosa (ESCALIANTE, 2022, p. 14). Assim, na fotocatalise com filmes finos o catalisador é recuperado praticamente intacto, dependendo do material, evitando assim que ele seja descartado junto ao efluente (BAGNARA, 2011; SU et al., 2021). Além disso, quando se usam filmes finos é possível colocar e retirar o fotocatalisador de forma simples e rápida.

Para que a degradação do poluente em solução aquosa ocorra, alguns aspectos primordiais devem ocorrer. Inicialmente, o filme deve ter sua superfície

recoberta pela solução (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), processo denominado como adsorção. O tempo para que as moléculas da solução aderirem sobre a amostra pode variar principalmente depende da afinidade com água (hidrofílica ou hidrofóbica). Uma vez que superfícies hidrofílicas podem propiciar uma degradação mais efetiva do poluente. (HOSSEINI et al., 2022; MEDINA et al., 2016).

Em seguida, a interação do fotocatalisador com os fótons ($h\nu$) que apresentem energia maior que o *bandgap* geram o movimento dos elétrons. Assim, elétrons da banda de valência (BV), região de menor energia são conduzidos para a banda de condução (BC), região de maior energia do semiconductor (DIONYSIOU et al., 2016; HOFFMANN et al., 1995; JOSUÉ, 2021).

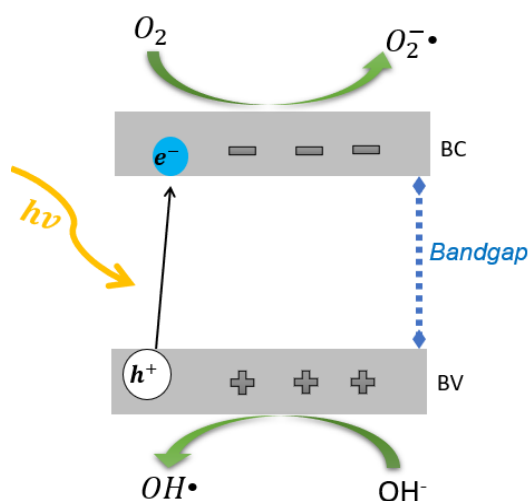


Figura 1: Esquema simplificado do processo de fotocatálise.

Portanto, na Figura 1 temos que após a interação com $h\nu$ na BV há ausência de elétrons, chamado de buraco (h^+), já a BC passa a possuir elétrons livres (e^-). Assim, se a posição das bandas do material for favorável com relação aos potenciais de oxidação (aspecto que será abordado no tópico 2.3), uma parcela dos elétrons pode reagir com o oxigênio (O_2) que estão na superfície do filme e dissolvidos na solução propiciando a formação de superóxidos ($O_2^- \bullet$). Posteriormente, uma fração dos buracos deixados pelos elétrons podem interagir com a água (H_2O) ou o hidróxido (OH^-) favorecendo a formação de radicais reativos, como a hidroxila ($OH\bullet$). Assim, o radical $OH\bullet$ altamente oxidante aliado aos buracos formam os chamados sítios oxidantes que propiciam a degradação do poluente. Já os radicais superóxidos são

responsáveis por produzir a degradação através do processo redutivo (ESCALIANTE, 2022, p. 17 a 19; RAJENDRA C.; LEE, 2015). Em concordância com o descrito até aqui, as principais reações que propiciam a mineralização do corante através da fotocatalise são (RAJENDRA C.; LEE, 2015; SU et al., 2021):



Assim, as reações (2), (3) e (4) indicam que os buracos h^+ proporcionam a degradação através de processos oxidantes, já as reações (5), (6) e (7) que os elétrons provocam a mineralização por processos redutivos. Assim, a fotocatalise é um processo oxidativo avançado (POA), já que os fótons com energia mínima podem provocar a produção de elementos transitórios altamente reativos, como é a $OH \cdot$, o superóxido de hidrogênio ($HO_2 \cdot$) e os superóxidos ($O_2^- \cdot$).

2.3 Potenciais de oxidação e redução

Para que a fotocatalise ocorra além das etapas citadas até aqui é importante também avaliar a posição relativa das bandas de condução e valência do semicondutor (BATZILL, 2011). Uma vez que para que as reações químicas ocorram, através da transferência de carga entre o catalisador e o corante, é necessário que os pares elétrons e buraco apresentem energia suficiente para que consigam gerar os processos de oxidação e redução (NOZIK; MEMMING, 1996). Dessa forma, para explicar esta perspectiva, a Figura 2 possui os potenciais redox oriundos das posições relativas das bandas dos semicondutores em relação ao nível de vácuo. Do lado esquerdo da Figura 2, há a escala de energia eletrostática em elétron-volt (eV) que corresponde ao sentido físico e ajuda a identificar a posição das bandas de condução e valência dos semicondutores em relação ao nível de vácuo. Já a direita há a escala

de potencial eletroquímico com eletrodo normal de hidrogênio (NHE) dada em volts (V) em uma solução de pH = 7 (BATZILL, 2011; NOZIK; MEMMING, 1996).

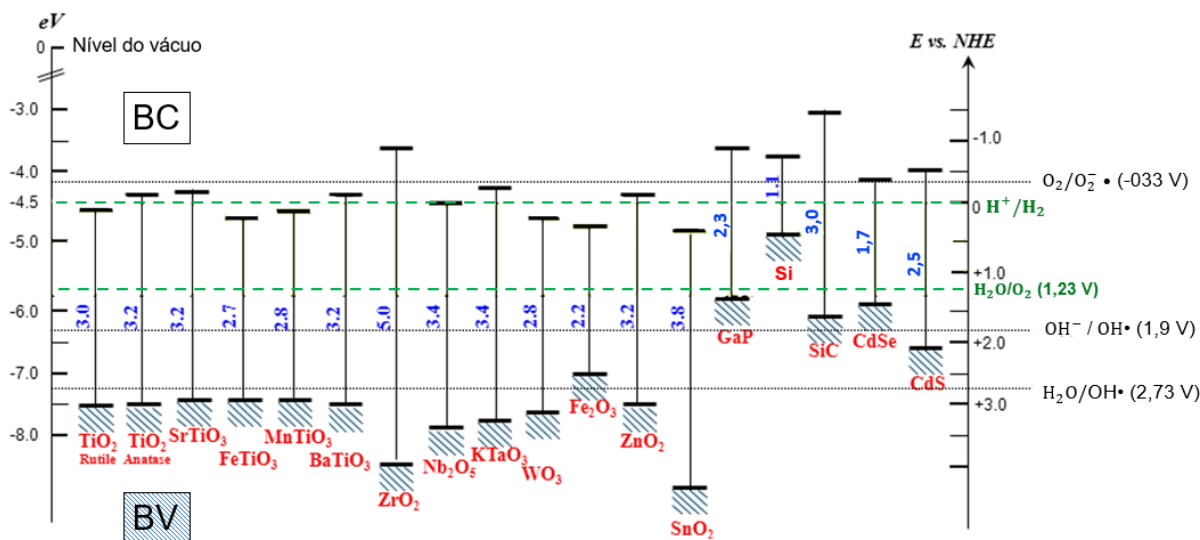


Figura 2: Potências de oxidação e redução em relação a posição das bandas dos semicondutores. Fonte: adaptada (BATZILL, 2011; ESCALIANTE, 2022).

Portanto, é possível associar o potencial E vs. NHE (E_{NHE}) com a energia absoluta (E_{Vac}) através da equação (WAEHAYEE et al., 2021; WANG et al., 2015):

$$E_{NHE} \text{ (V)} = E_{Vac} \text{ (eV)} + 4,5 \quad (8)$$

A soma de 4,5 presente na equação (8) corresponde a uma aproximação da energia de Fermi do potencial redox de equilíbrio. Tal relação é mensurada com a energia de ionização e a afinidade eletrônica para moléculas de hidrocarbonetos, que corresponde a um valor constante de $-4,5$ eV e a um potencial E vs. NHE de 0 V (NOZIK; MEMMING, 1996). Neste contexto, comparando as duas escalas é possível notar que conforme os potenciais eletroquímicos tornam-se mais positivos a energia de nível de Fermi torna-se mais negativa (ESCALIANTE, 2022).

Dessa forma, para promover certo processo redox é necessário que o semicondutor apresente o mínimo da banda de condução mais negativo que o potencial de redução e o máximo da banda de valência mais positivo que o potencial de oxidação (ESCALIANTE, 2022; WAEHAYEE et al., 2021). Para a fotocatalise do azul de metileno as espécies mais importantes para quebra do corante são a redução

do O_2 para formação do $O_2^- \cdot$ e as oxidações da $OH^-/OH \cdot$ e da $H_2O/OH \cdot$ (WAEHAYEE et al., 2021). Portanto os semicondutores devem possuir a banda de condução com potencial menor que $E_{O_2/O_2^-} = -0,33 \text{ V vs. NHE}$ e banda de valência maior que $E_{OH \cdot / OH^-} = +1,9 \text{ V vs. NHE}$ ou maior que $E_{OH \cdot / H_2O} = +2,73 \text{ V vs. NHE}$.

Assim, analisando a Figura 2, observa-se que boa parte dos semicondutores possui suas bandas acomodada apenas para promover processo oxidantes e outros limitam-se a promover processo redutivos (BATZILL, 2011; ESCALIANTE, 2022). Apenas os semicondutores ZrO_2 e CdS apresentam as bandas alinhadas para formação de ambos os processos de redução e oxidação do corante (BATZILL, 2011). Além disso, as espécies destacadas em verde na Figura 2, são os potenciais responsáveis pela redução da água (*water splitting*) que visam sua quebra eficiente em hidrogênio utilizável como combustível (WALTER et al., 2010; WANG; LI; DOMEN, 2019).

2.4 Óxido de Nióbio

Nos últimos anos, o nióbio ganhou destaque no Brasil já que cerca de 98% do depósito mundial conhecido deste minério estão dentro do território brasileiro (VASCONCELOS, 2019). O nióbio (Nb) apresenta diversas aplicações, mas a maior parte da produção é destinada para a produção de ligas com alta resistência mecânica e à corrosão (ALVES; COUTINHO, 2015). Há ainda ligas ferronióbio capazes de suportar altas temperaturas, usadas em tubulações de oleodutos e em motores de foguetes e aviões (BRUZIQUESI et al., 2019). As aplicações mais relevantes tecnologicamente, em estudo, envolvem o pentóxido do nióbio (Nb_2O_5) que são aplicados na produção de baterias, películas antirreflexos, células solares, fotocatalisadores e diversos dispositivos eletrônicos (BRUZIQUESI et al., 2019; LOPES et al., 2014).

O Nb é um metal de transição do grupo 5 da tabela periódica, com número atômico 41. Quando puro tem aparência cinza brilhante e apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Sua distribuição eletrônica é $[Kr] 4d^4 5s^1$. Assim, possui diversos estados de oxidação, entre +5 e -1. Entretanto as estequiometrias mais comuns são, o monóxido de nióbio (NbO), bióxido de nióbio (NbO_2) e o mais estável, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), como destacado na Figura 3. (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; LOPES et al., 2014).

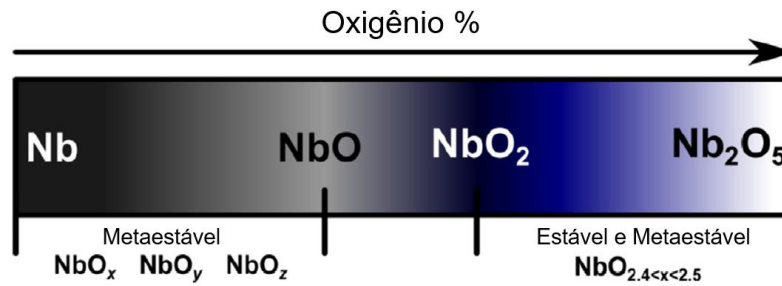


Figura 3: Ilustração esquemática dos diferentes estados de oxidação do nióbio em comparação com sua coloração. Fonte: adaptada (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016)

O NbO, que possui coloração acinzentada, é o único entre as estequiometrias existentes para este material que não é um semicondutor (LOPES et al., 2014). Átomos no NbO se organizam em uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com propriedades elétricas que se assemelham mais a um condutor (ELLMER, 2008; KURMAEV et al., 2002; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). A Figura 4 representa a estrutura da rede cristalina do NbO, onde os átomos em vermelho são os oxigênios e em azul os átomos de nióbio, com parâmetro de rede $a = 0,42101 \text{ nm}$.

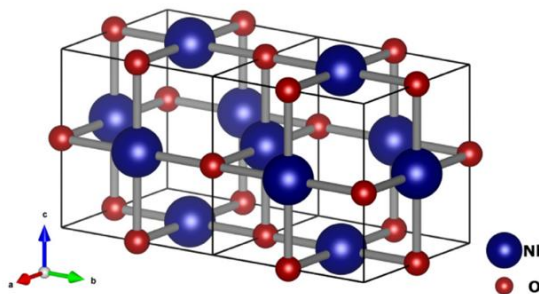


Figura 4: Estrutura da rede cristalina cúbica de corpo centrado do NbO. Fonte: adaptado (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016)

Por outro lado, o NbO₂ possui propriedades de um diamagneto com aparência azul que pode ser associada a presença de íons Nb⁺⁴. É um semicondutor tipo n de *bandgap* indireto de $0,7 \text{ eV}$, que até então foi encontrado agrupado em cinco tipos de estruturas cristalinas: tetragonal, tipo rutilo, monoclinica, ortorrômbica e triclinica (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). O agrupamento mais comum obtido em temperatura ambiente pode ser entendido como uma superestrutura tetragonal distorcida com uma sub-rede do tipo rutilo. Entretanto, com a tratamento térmico a

800°C pode ocorrer uma mudança da estrutura cristalina em uma rede de rutilo (ODY et al., 2021). Em consequência disso, o NbO₂ pode sofrer uma transição de semicondutor–metal, já que o tratamento gera aumento da condutividade elétrica (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016)

Vários autores concordam que suas propriedades ainda foram pouco investigadas (JACOB et al., 2010; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; O'HARA et al., 2014). Poderia ser devido a dificuldades em se obter tal estequiometria já que esta é entendida como uma fase de transição entre o NbO e o Nb₂O₅, por isso, é comum que ao se tentar obter filmes de NbO₂, uma parte da amostra também possua NbO ou Nb₂O₅ (JACOB et al., 2010). Em certos casos, isso pode ser minimizado através de tratamentos térmicos, ou seja, normalmente o NbO₂ só pode ser obtido com o controle da oxidação do Nb ou NbO, ou redução do Nb₂O₅. A seguir, a Figura 5 representa a estrutura da rede cristalina tetragonal e rutilo do NbO₂.

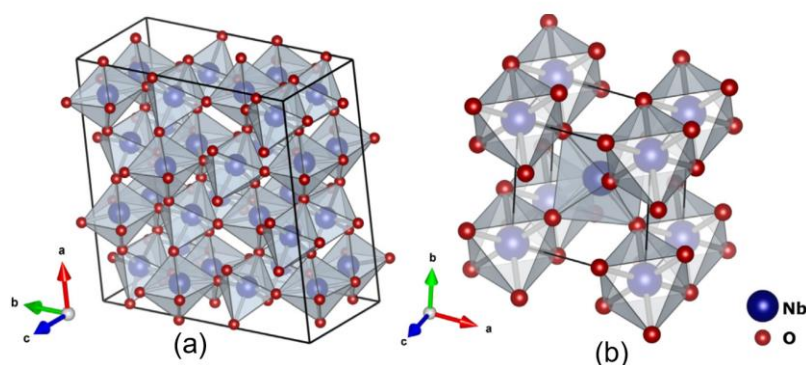


Figura 5: Estrutura de rede cristalina (a) tetragonal e (b) rutilo do NbO₂. Fonte: (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Por fim, o Nb₂O₅ é um semicondutor tipo n em que o Nb possui estado de carga +5, assim nestas condições a estrutura eletrônica do átomo de Nb se torna [Kr] 4d⁰, o que significa que todos os elétrons 4d estão ligados à banda 2p dos átomos de Oxigênio. Em consequência disso, é a estequiometria com melhor estabilidade química e apresenta menor condutividade quando comparado ao NbO e NbO₂. Além disso, o Nb₂O₅ possui um *bandgap* largo que varia entre 3 e 3,4 eV, dependendo da sua estrutura cristalina (SATHASIVAM et al., 2017). Portanto, o Nb₂O₅ absorve fótons com energia na região do ultravioleta (UV) (LOPES et al., 2014; NUNES et al., 2019).

É mais comum ser obtido em estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos diferentes. Em geral todos os polimorfos do Nb_2O_5 são brancos, na forma de pó, ou transparente esbranquiçados na forma de filmes finos. Ademais, o Nb_2O_5 pode se agrupar em *clusters* de octaédricos de NbO_6 que pode ser desagrupado em diferentes graus dependendo das condições, temperatura, atmosfera e tempo de crescimento do filme (RAMÍREZ et al., 2010). Além disso, há relatos na literatura de outros sistemas cristalinos bastante diferentes como poliedros de coordenação do tipo heptacoordenada (NbO_7) e octacoordenada (NbO_8) (ODY et al., 2021; RAMÍREZ et al., 2010).

A complexa estrutura cristalográfica do Nb_2O_5 gera confusão e contradições em muitos trabalhos principalmente relacionada as suas nomenclaturas, já que este composto polimorfo é catalogado em 15 configurações estruturais distintas. No entanto, as suas fases mais estudadas são a pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5), ortorrômbica (T- Nb_2O_5), tetragonal (M- Nb_2O_5) e monoclinica (H- Nb_2O_5). Isso porque essas fases são geralmente encontradas após tratamentos térmicos do estado amorfo (LOPES et al., 2014; ODY et al., 2021). Abaixo, a Figura 6 apresenta algumas das principais estruturas polimórficas em que o Nb_2O_5 pode se agrupar após tratamento térmico.

A nomenclatura exposta na Figura 6 é a mais comum usada pelos autores e foi proposta pelo alemão Brauer (1941), onde os polimorfos são divididos pelas nomenclaturas: T, obtido em temperatura mais baixa; M, temperatura média; e H, submetido a temperatura elevada. Mais tarde outras nomenclaturas foram propostas para abranger algumas subclasses de polimorfos, como é o caso da TT utilizada para classificar a estrutura obtidas com temperaturas abaixo de 500°C e B uma fase monoclinica encontrada na transição entre T- Nb_2O_5 e M- Nb_2O_5 (GOMES; ANDRADE; MOHALLEM, 2021; YAN et al., 2016).

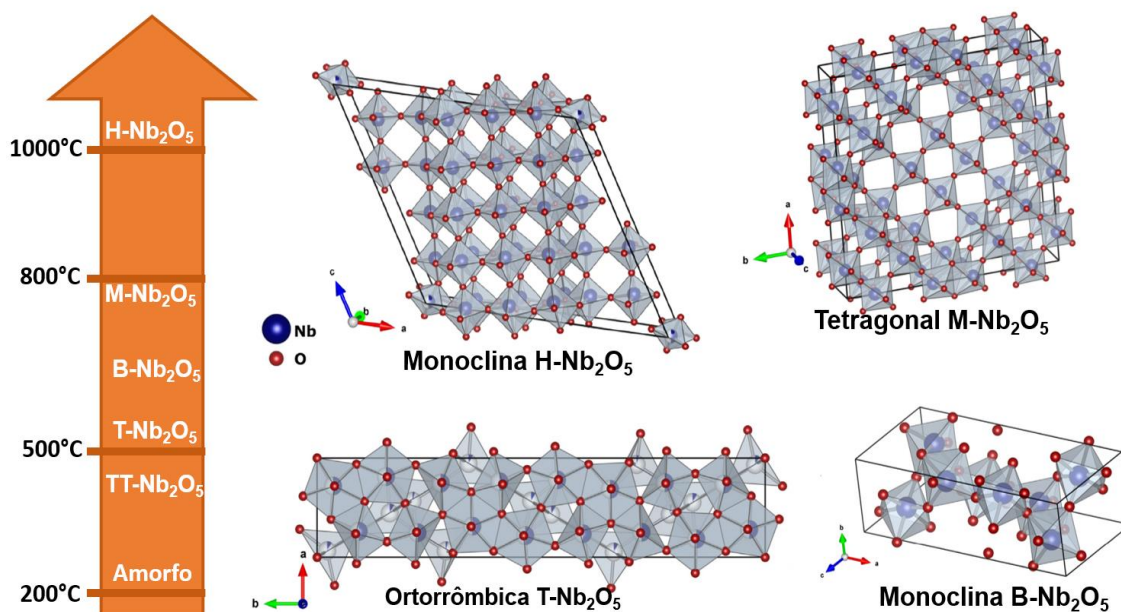


Figura 6: estrutura cristalográfica ortorrômbica, monoclínica e tetragonal do Nb_2O_5 , obtidas em função da temperatura de tratamento térmico. Fonte: adaptada (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; YAN et al., 2016)

Assim, em condições ambiente, a fase monoclínica é termodinamicamente mais estável, já a pseudohexagonal é a menos estável. Além disso, vem sendo observado que próximo aos 500°C o Nb_2O_5 que antes era amorfo passa a se agrupar em uma estrutura pseudohexagonal, entre 600°C e 800°C pode se organizar em uma fase ortorrômbica ou monoclínica, acima de 800°C se obtém uma estrutura tetragonal e a 1000°C chega-se ao estado monoclínico, mais estável (ATTA et al., 2017; COŞKUN; DEMIREL; ATAK, 2015). Entretanto, é necessário realçar que os valores de temperatura de tratamento para obtenção de cada fase podem mudar, dependendo da técnica utilizada na deposição e da pressão ou atmosfera empregada no tratamento térmico. (RANI et al., 2014; WANG et al., 2019a; YAN et al., 2016).

Algumas aplicações destas fases envolvem principalmente o desenvolvimento de baterias e células solares. As fases $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, por exemplo, vem sendo estudadas por Li et al. (2022) visando a aplicação como ânodo de baterias de lítio de alta potência devido a sua capacidade pseudocapacitiva de armazenamento rápido de carga. Nesta perceptiva Kim et al. (2012) verificou como as fases cristalinas do Nb_2O_5 afetam sua capacidade de armazenamento rápido de cargas. Já as fases monoclínicas H e B foram investigadas por Suresh et al. (2017)

para serem utilizadas em células solares sensibilizadas por corante para tornar a separação de cargas mais eficiente em interfaces com FTO e TiO₂.

2.5 O Nb₂O₅ como fotocatalisador

A fim de finalizar o capítulo de fundamentação também é importante avaliar os avanços recentes apontados pelos autores quanto ao emprego do Nb₂O₅ como fotocatalisador. Assim, uma busca foi realizada no banco de dados da “Web of Science” combinando as palavras-chave “Nb₂O₅”, “niobium pentoxide” e “photocatalysis”. Foi encontrado um total de 574 trabalhos, publicados entre os anos 2000 e 2023, como mostrado no gráfico da Figura 7.

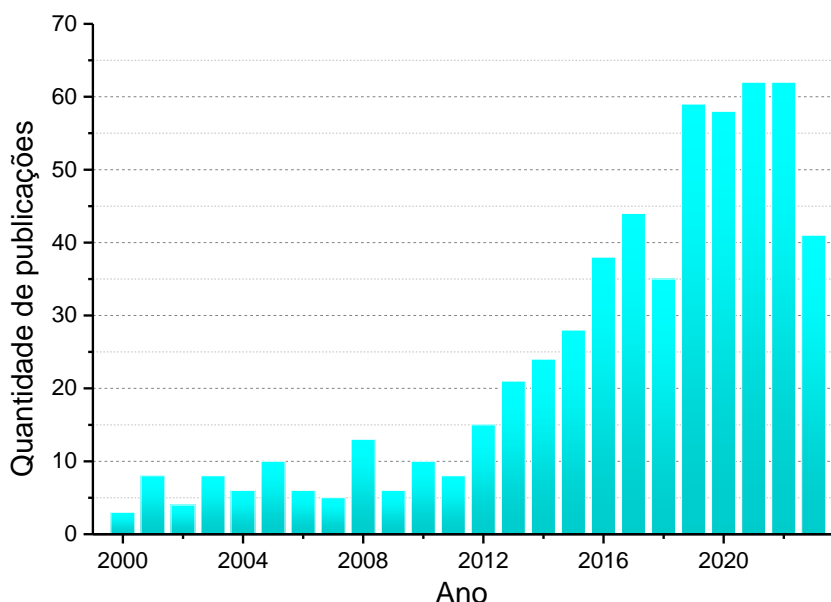


Figura 7: A quantidade de publicações na Web of Science através da busca pelas palavras-chave “Nb₂O₅”, “niobium pentoxide” e “photocatalysis” em 28 de agosto de 2023

Com isso é possível notar que na última década vem crescendo o número de publicações que envolvem o uso de Nb₂O₅ na fotocatalise. Isso é uma evidência de que novas propriedades atrativas do Nb₂O₅ estão sendo investigadas. Para sistematizar a busca foi selecionado cinco de trabalhos recentes que usam o Nb₂O₅ como base para a degradação de corantes. A seguir será abordado os pontos importantes tratados nestas publicações.

O trabalho de Ücker, C. et al. (2021) investigou a influência da temperatura de tratamento térmico em pó de Nb₂O₅ como fotocatalisadores para a degradação da Rodamina B (RhB). As duas fases cristalinas analisadas foram a pseudo-hexagonal

obtida em baixa temperatura (TT-Nb₂O₅) e fase ortorrômbica (T-Nb₂O₅), os resultados forma comparados com uma amostra amorfa que não sofreu tratamento térmico. Foi averiguado que a estrutura cristalina e a área superficial das amostras de Nb₂O₅ mudaram com o aumento da temperatura de tratamento térmico, gerando diferentes atividades fotocatalíticas. Os resultados de fotocatalise indicaram que a amostra que não sofreu tratamento térmico apresentou o melhor resultado, degradando 100% da solução de RhB com 90 min de exposição a luz UV. Por outro lado, nas amostras cristalinas a degradação foi 97% para o TT-Nb₂O₅ e de 57% para o T-Nb₂O₅. Assim foi concluído que à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, a estrutura do material torna-se mais organizada e a sua atividade fotocatalítica diminui. Portanto, a desorganização da estrutura do Nb₂O₅ se mostrou mais favorável para sua utilização como fotocatalisador.

Em outra publicação, mais recente, Ücker, C. et al. (2023) avaliam a capacidade de degradação da RhB de uma heteroestrutura em pó contendo T-Nb₂O₅ (ortorrômbico) revestidos com Nb₂O₅ de baixa cristalinidade sintetizado por método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Sobre uma luz UVC a amostra de heteroestrutura alcançou a degradação completa do RhB em 60 min. Por outro lado, a amostra de T-Nb₂O₅ descoloriu apenas 26% neste tempo. Utilizando medidas de fotoluminescência os autores sustentam que o revestimento com Nb₂O₅ de baixa cristalinidade promove a criação de armadilhas que dificultam a recombinação dos portadores. Isso favorece para melhorar o desempenho fotocatalítico da amostra, elevando o tempo de vida dos portadores para interagir com o corante. Outro teste importante foi identificar as espécies ativas envolvidas no processo fotocatalítico da amostra de heteroestrutura. Foram utilizados álcool isopropílico, nitrato de prata e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) como sequestrantes de OH •, elétrons e de buracos, respectivamente. Os resultados demonstraram que a adição de nitrato de prata e EDTA, levaram uma redução no desempenho fotocatalítico. Isso sugere que a degradação da RhB com a heteroestrutura de Nb₂O₅ é majoritariamente realizada pelos radicais OH • e pelos buracos.

Dos Santos, A.J et al. (2019) em seu artigo relata a eficiência de pós de Nb₂O₅ no tratamento de efluentes com a presença do corante alaranjado de metila (MO). A elevada fotoatividade do Nb₂O₅ permitiu a descoloração completa do corante em menos de 40 min. Além disso, foi avaliado a adição do peróxido de hidrogénio (H₂O₂)

no reator junto ao Nb_2O_5 . Os pesquisadores observaram que concentrações mais elevadas de H_2O_2 resultava em uma diminuição no desempenho fotocatalítico. A hipótese proposta é que o excesso de H_2O_2 interage com os radicais $\text{OH} \bullet$ gerando H_2O e O_2 . Assim, o H_2O_2 consome o $\text{OH} \bullet$ que conseqüentemente não será capaz de oxidar o corante, o que também reduz a quantidade de H_2O_2 disponível. O estudo também avaliou a reutilização do fotocatalisador. O Nb_2O_5 foi recuperado e reutilizado após dez ciclos e apresentou a mesma taxa de descoloração, demonstrando uma boa estabilidade.

No trabalho de Nishimoto, S. et. al. (2019) foi avaliado a fotocátalise com azul de metileno (MB) e a capacidade hidrofílica da superfície de filmes finos de Nb_2O_5 ortorrômbico crescidos por método sol-gel. Os resultados foram comparados com uma amostra de TiO_2 anatase. Foram obtidos filmes de Nb_2O_5 com espessura e rugosidade superficial semelhantes as amostras de TiO_2 . Nos testes de fotocátalise os autores verificaram que ambas as amostras apresentaram capacidade semelhantes para descoloração do MB. Nos testes com gotas de água e com a solução corante, no escuro, ambas as amostras apresentaram ângulos de contato com a água de aproximadamente 60° . Após 10 minutos de irradiação UV, o ângulo de contato de ambas diminuiu rapidamente. Com estes resultados foi sugerido que a amostra de Nb_2O_5 exibem propriedades hidrofílicas fotoinduzidas semelhante as amostras de TiO_2 . Assim, foi concluído que ambos os filmes podem apresentar uma capacidade análoga de adsorção do MB em suas superfícies.

Boruah, B. et al. (2019) estudou a dopagem de nanopartículas de Nb_2O_5 com diferentes íons metálicos, Sr, Y, Zr e Ag. Isso gerou alteração na atividade fotocatalítica do material, testada com os corantes, MB, clorofenol. Assim, caracterizações óticas, estruturais e elétricas foram feitas para investigar o impacto dos dopantes na estrutura do Nb_2O_5 . Com medidas de fotoluminescência os pesquisadores constataram que os tempos de vida dos portadores sofrem modificações com as diferentes dopagens, promovendo uma melhor separação de cargas. As amostras apresentaram excelente fotoatividade em comparação ao Nb_2O_5 puro. De modo que a dopagem com Sr foi considerado a melhor entre todos os outros. Nos testes de sequestradores de $\text{OH} \bullet$, elétrons e de buracos foi possível concluir que os radicais $\text{OH} \bullet$ e os buracos são as espécies reativas dominantes nas reações de

fotodegradação com Nb₂O₅ dopado com Sr. Resultado que coincide com o observado no trabalho de Ücker, C. et al. (2023).

3. MÉTODOS E TÉCNICAS

3.1 *Sputtering*

Há uma diversidade de métodos utilizados para o crescimento de filmes finos, alguns mais complexos e caros, outros mais simples e baratos. Entre os mais simples podemos citar a evaporação resistiva e o *dip-coating*. Já entre os mais complexos estão a Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), a *Chemical Vapor Deposition* (CVD) e o *Sputtering* (CORRÊA, 2008). A escolha do método varia de acordo com os objetivos, necessidade e limitações de cada aplicação.

O método que foi usado neste trabalho é magnétron *sputtering* reativo. Esta técnica é vantajosa pois propicia a deposição de diversos materiais como, ligas metálicas de alumínio, titânio, ouro, tungstênio, nióbio e diversos óxidos. Além disso, possui algumas vantagens em relação a outras técnicas, permitindo deposições mais uniformes, em grandes áreas a baixo custo e com a possibilidade de um melhor controle dos parâmetros de deposição (SMITH, 1995).

A técnica *Sputtering* consiste basicamente na ejeção de átomos de um alvo através da transferência de momento durante sucessivas colisões com íons. Para que isso seja possível, dentro da uma câmara de vácuo, há o sistema de eletrodos que gera um campo elétrico, semelhante a placas paralelas, onde elétrons são transmitidos entre eles. Sendo que no cátodo há o alvo (material que será depositado) e no anodo coloca-se o porta substrato. Em seguida, injeta-se um gás inerte, normalmente argônio, na câmara. Assim, os elétrons, com energia suficiente, proporcionam a excitação do átomo de Ar e o ioniza, sustentando o plasma e produzindo outros elétrons livres (AZEVEDO NETO, 2014; AZEVEDO NETO et al., 2018; HARSHA, 2005; PEREIRA, 2012).

Caso a energia dos elétrons (E_e) seja baixa, entorno de 2 eV, seu choque com o átomo de Ar será capaz apenas de propiciar uma colisão elástica. Agora se a $E_e > 15$ eV, há uma possibilidade elevada de que a interação provoque a ionização¹,

¹As colisões inelásticas resultam primeiro na excitação de um elétron no átomo ou molécula alvo. A excitação é estimulada devido ao campo elétrico produzido na molécula à medida que o elétron livre passa por ela. A molécula excitada pode então sofrer um dos seguintes processos (1) relaxamento do elétron de volta ao estado geral, (2) dissociação ou (3) ionização

sustentando o plasma e produzindo outros elétrons livres. Deve-se destacar que devido a sua pequena massa os elétrons vão realizar múltiplas colisões elástica e transitarem pela câmara até ganharem a energia necessária para provocar as ionizações (SMITH, 1996). Um esquema simplificado destes fenômenos que propiciam a deposição por *Sputtering* estão representados na Figura 8.

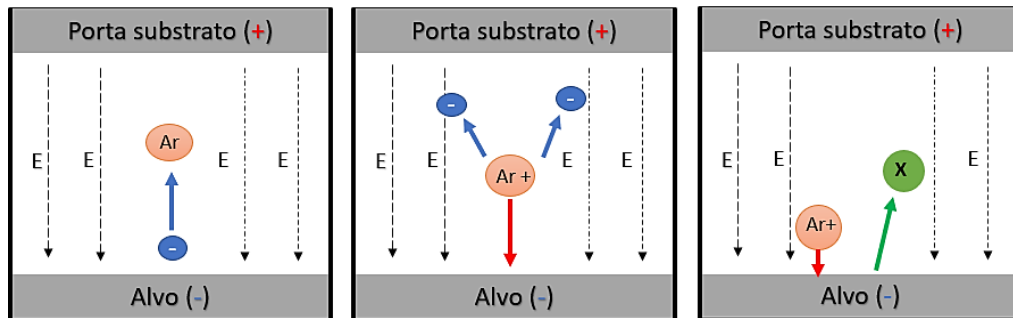


Figura 8: Esquema simplificado da ionização do átomo de argônio (círculo vermelho) promovida pela interação com os elétrons (círculo azul) e da ejeção de átomos do alvo (círculo verde) que ocorre na deposição por *Sputtering*. Fonte: adaptada (AZEVEDO NETO, 2014)

Após a ionização os íons são acelerados pelo campo elétrico até a superfície do cátodo, conforme esquematizado na Figura 8. Entretanto, o livre caminho médio, depende da pressão e distância do alvo, pois os íons podem colidir com espécies que estejam presentes no plasma que alteram sua trajetória e energia. Isto provoca um bombardeamento iônico do alvo e, também, com menor intensidade, nas paredes da câmara e em equipamentos de medição que estejam no sistema. Ao colidir com o alvo diversos efeitos podem ocorrer. Mas aquele que deve ser destacado ocorre quando o íon transmite momento e energia suficiente para provocar a ejeção, por intermédio de uma sequência de colisões, de átomos da rede atômica do alvo (SMITH, 1995; AZEVEDO NETO, 2014).

Os eletrodos podem ser polarizados com fontes de corrente contínua ou corrente alternada. O sistema mais simples envolve o uso da tensão contínua entre os eletrodos com uma fonte DC. Caso o material do alvo seja isolante elétrico ou desenvolva uma camada isolante durante o processo de deposição, a constante ejeção de elétrons combinada com a incidência de íons positivos pode gerar um carregamento positivo da sua superfície, ocasionando diminuição significativa do valor do campo elétrico, o que reduz a eficiência da deposição e provoca perda da sustentação do plasma. Com o uso de uma fonte de rádio frequência (RF), há uma

alternância da polarização dos eletrodos, diminuindo o efeito de carregamento do alvo (HARSHA, 2005), o que evita a extinção do plasma.

Neste trabalho foi usado um alvo metálico de Nb, polarizado por uma fonte RF. Portanto, para que fosse possível formar o óxido de nióbio, além do gás inerte que utilizado (Ar) há a necessidade de se inserir oxigênio. A inserção deste gás caracteriza o processo como *sputtering* reativo. Nessa situação O_2 reage quimicamente formando o composto no substrato. Nesse sentido é importante o estudo de um balanceamento entre a quantidade de gás reativo com a de átomos ejetados do alvo. Já que isto está diretamente relacionado a qualidades estruturais como composição e proporção entre os elementos, que se deseja obter na amostra (AFFONÇO, 2018, p. 17; OHRING, 2002; SMITH, 1996).

Portanto, quando se utiliza um alvo metálico e o gás inerte é dominante dentro da câmara o processo apresenta uma taxa de ejeção elevada dos átomos do alvo. Nessa circunstância o processo de *Sputtering* está no chamado regime metálico. Agora quando O_2 é inserido gradualmente os átomos ejetados do metal podem interagir quimicamente com O_2 e formar óxidos metálicos no substrato. Entretanto, uma parcela sobressalente dos átomos O_2 aos poucos interage também com o alvo metálico. Assim, quando o fluxo do gás reativo se torna elevado ocorre a formação de uma camada oxidada no alvo, deixando-o mais resistivo e provocando uma queda abrupta na taxa de ejeção. Nessas condições o processo passa para o chamado regime envenenado, que corresponde o alvo encontra-se com a superfície plenamente oxidada. Esse efeito está simplificado no da Figura 9. (HARSHA, 2005; OHRING, 2002; SMITH, 1996).

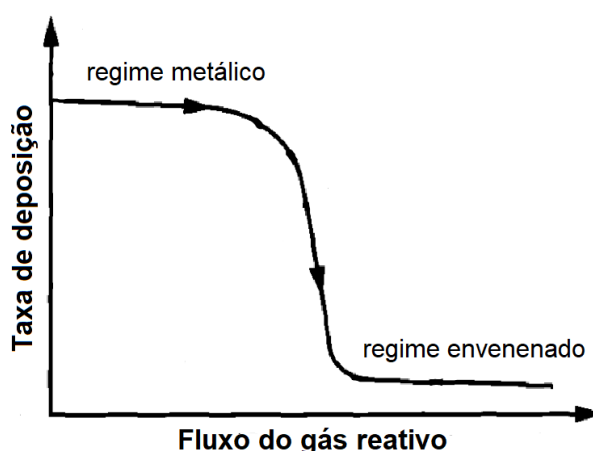


Figura 9: Comportamento típico do processo de *sputtering* observado com aumento gradual de espécies do gás reativo na câmara. Adaptado (SMITH, 1996)

A análise destes regimes de crescimento dos óxidos de Nb já foram estudadas por Fernandes et. al. (2019b) e Hossain et. al. (2019) que averiguaram em fluxo baixos < 3 sccm de O_2 se obtém características de um regime metálico, onde há formação das estequiometrias mais condutoras como o Nb_2O e NbO . Enquanto fluxos mais elevados ≥ 3 sccm há características de um regime envenenado com a predominância do Nb_2O_5 .

Além disso, uma outra forma de tornar o processo de deposição mais eficaz é a implementação de ímãs permanentes próximos aos alvos. Isso define o sistema como *Magnetron Sputtering*. Assim, o ímã é colocado no interior do cátodo de modo a criar um campo magnético que possibilita que os elétrons do sistema fiquem circundado entre as linhas de campo. Logo, isto aumenta a densidade de elétrons próximo ao alvo. Assim sendo, eleva-se a probabilidade de mais íons serem gerados com energia suficiente para ejeção de átomos do alvo. Por isso, há também a geração de uma região mais densa de plasma nesta região (OHRING, 2002; SMITH, 1996). Consequentemente, cria-se uma região em que as espécies do plasma ficam mais concentradas.

3.2 Cálculo da degradação percentual do corante

Em todos os testes foi usado uma solução do corante orgânico azul de metileno (MB), composto heterocíclico aromático e de caráter alcalino, cuja forma molecular é $C_{16}H_{18}N_3S$ e contendo uma massa molecular de 319,86 g/mol (BULUT; AYDIN, 2006; OLIVEIRA, 2016, p. 36).

Com as medidas de absorvância da luz pelo corante é possível estudar a proporção de degradação do corante durante o tempo de exposição a luz (RAUF et al., 2010). Conforme a concentração do MB decai se observa mudança na coloração da solução, ou seja, a absorvância da luz pelo MB também diminui no decorrer do teste. Então é possível estimar a taxa de degradação percentual. Mas as medidas precisam ser feitas em regiões do espectro de absorção do corante que contenham bandas intensas e bem definidas. No caso do MB a banda mais intenso se localiza em 662 nm (BULUT; AYDIN, 2006), por isso nas coletas foi analisado a região de comprimento onda de 750 nm a 450 nm. A Figura 10 representa um gráfico de

comprimento de onda em função da absorbância comum encontrado na análise da fotodegradação do azul de metileno.

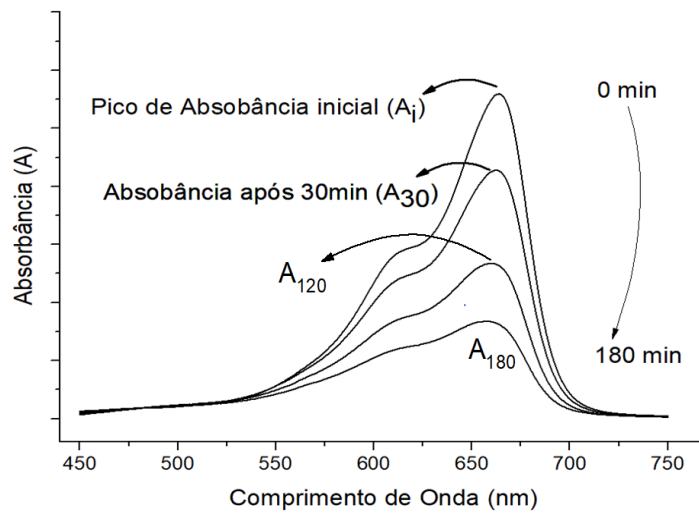


Figura 10: representação de um espectro de absorção típico obtido durante testes fotocatalise usando a solução de azul de metileno após 180min de exposição a luz UV.

Os dados são tratados através da equação 9, onde A_i é o valor do pico da absorbância inicial (alíquota), A_t o valor pico da absorbância após um tempo t de exposição a luz UV.

$$\text{Degradação percentual (\%)} = \frac{A_t - A_i}{A_i} \cdot 100 \quad (9)$$

Ao final, divide-se os valores de degradação percentual pela área efetiva das amostras que estão sendo estudadas para proporcionar comparação. Isso é necessário, pois, filmes que possuem maior área de contato com a solução consequentemente provocam uma maior degradação. Assim, é possível gerar gráficos da degradação percentual / área x tempo de exposição. No caso do gráfico da Figura 10, por exemplo seriam obtidos quatro valores de degradação por área cujos tempo de exposição seriam 0, 30, 120 e 180 min.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Deposição dos filmes por *Sputtering*

Antes do início das deposições foram realizadas medidas de taxa com uma microbalança de quartzo da Kurt J. Lesker, modelo Inficon FTM-2400. A microbalança é posicionada próximo ao local onde está o porta amostra, assim foi possível averiguar a taxa de emissão de átomos do alvo de nióbio em relação ao fluxo de oxigênio inserido no sistema de *sputtering*. Com essas medidas foi possível mensurar qual deveria ser o tempo de deposição para adquirir as espessuras desejadas em cada fluxo de gás reativo utilizado. Sempre que o sistema sofreu alguma alteração na posição do alvo ou do porta amostra esse teste era repetido.

Posteriormente, um conjunto de substratos de silício e sílica passaram por um tratamento com lixa de granulação 1200 modelo JET401 da Nortan durante aproximadamente 4 min. Antes da disposição os substratos de silício (Si), silício tratado (Si_lix), sílica (SiO₂), sílica tratada (SiO₂_lix) e FTO foram limpos através de banhos ultrassônicos. A primeira etapa da limpeza consiste em utilizar detergente neutro Merck Extra MA 02 com água deionizada por aproximadamente 10 min, em seguida é feito um banho em acetona durante mais 10 min e posteriormente, realiza-se um banho em álcool isopropílico também por 10 min. Por fim, os substratos são secos através de jatos de ar quente para posteriormente serem posicionados no porta-amostras e presos com arames ou garras de aço para a deposição.

Os filmes de óxido de nióbio foram depositados utilizando uma fonte RF em um equipamento comercial da Kurt J. Lesker, Sistema I com um alvo metálico de Nióbio, o argônio para promover a geração do plasma e o oxigênio como gás reativo. Em todas as deposições a potência, fluxo de argônio e temperatura de substrato foram mantidos fixos cujos valores são, respectivamente 240 W, 40 sccm e 600 °C. A pressão de trabalho, ou seja, a pressão em que os filmes eram crescidos foi de $5 \cdot 10^{-4}$ torr.

Com isso, foram realizadas cinco deposições onde se alterava a quantidade de O₂ injetado na câmara, cujos valores foram 3, 3.5, 4, 6 e 10 sccm. Tendo o objetivo de verificar se o fluxo de O₂ poderia modificar as propriedades ópticas e fotocatalíticas dos filmes. Também foram feitas mais quatro deposições: uma delas com fluxo de 4 sccm com tempo maior de 36 minutos ajustado para obter filmes de 300 nm. As

deposições tiveram seus tempos ajustados em 6, 11, 21, 24 e 27 min para respectivamente os fluxos de 3, 3,5, 4, 6 e 10 sccm de O₂ a fim de obter filmes com 200 nm e a além disso, na deposição de 10 sccm também foi incluído um substrato de Si lixado. A Tabela 1 mostra os principais parâmetros e substratos empregados nas primeiras deposições e as espessuras desejada.

Tabela 1: Parâmetros utilizados para as primeiras deposições das amostras de óxido de nióbio por *Sputtering* Reativo, com fluxo de Ar fixo em 40 sccm e potência da RF a 240 W.

Nº	KL599	KL596	KL597	KL598	KL616	KL617
Substratos	Si, SiO ₂ , FTO	Si, SiO ₂ , FTO	Si, SiO ₂ , FTO	Si, SiO ₂ , FTO	Si, SiO ₂ , FTO	Si, SiO ₂ , FTO, Si_lix
Fluxo O₂ (sccm)	3	3,5	4	4	6	10
Tempo (min)	6	11	21	36	24	27
Espessura desejada (nm)	200	200	200	300	200	200

Já a Tabela 2 contém os parâmetros utilizados em deposições mais recentes que tiveram o intuito principal de avaliar a o efeito de redução da espessura e influência do tratamento mecânico nos substratos de Si e SiO₂, por isso o fluxo de O₂ foi mantido fixo a 3,5 sccm. Os tempos foram ajustados em 2 min, 50 segundos e 21 segundos buscando filmes de aproximadamente 30, 15 e 7 nm.

Tabela 2: Parâmetros utilizados nas deposições recentes das amostras de óxido de nióbio por *Sputtering* Reativo, com fluxo de Ar e O₂ fixo em 40 e 3,5 sccm respectivamente e potência da RF a 240 W.

Nº	KL727	KL618	KL729	KL637	KL639
Substratos	Si, SiO ₂ , FTO, SiO ₂ _lix, Si_lix	Si, SiO ₂ , FTO, Si_lix	Si, SiO ₂ , FTO, SiO ₂ _lix, Si_lix	Si, SiO ₂ , FTO, Si_lix	Si, SiO ₂ , FTO, Si_lix
Tempo (min)	6	2	1,13	0,8	0,35
Espessura desejada (nm)	200	30	30	15	7

A primeira linha das Tabela 1 e 2 contém a numeração da deposição utilizada para registro do Laboratório de Filmes Semicondutores (LFS) da UNESP Campus Bauru. Normalmente esse código de registro é utilizado para nomear as amostras,

entretanto, para evitar confusões durante a exposição dos resultados, foi criada a seguinte nomenclatura mostrada na Figura 11:

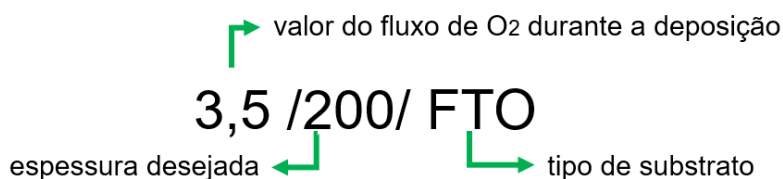


Figura 11: Representação da nomenclatura das amostras

De acordo com o exposto na Figura 11, os filmes foram nomeados a partir do fluxo de O₂ que foi inserido na câmara durante o seu crescimento. Em seguida, o número entre as barras indica qual a espessura desejada, estimada de acordo com o tempo e a taxa deposição em cada fluxo. E ao final é indicado o substrato em que o filme foi depositado. São exceções a esta regra somente as amostras de numeração KL727 e KL729, já que foram uma repetição das deposições KL596 e KL618, e por isso possuem mesmo fluxo e mesma espessura. Portanto, para diferencia-las, na apresentação dos resultados, os filmes das deposições mais recentes (KL727 e KL729) serão indicados com “ – N” ao final da nomenclatura.

4.2 Medidas de Microscopia Óptica Confocal

Com o intuito de investigar a morfologia da superfície das amostras e substratos, foi utilizado um microscópio Confocal Leica DCM 3D com LED branco integrado de alta potência (emissão centrada em 530 nm) e azul (460 nm) com lentes de 10x, 20x e 50x. O equipamento está conectado a um computador equipado com o software LeicaSCAN que permite a variação de diversos parâmetros, gera imagens de topografia em três e duas dimensões, gráficos de perfis longitudinais ou transversais da superfície, além de estimar valores sobre a rugosidade quadrática média da região.

O modo utilizado foi o de topográfica estendida com lente de 50x e termo planar, cuja função é realizar uma correção matemática a fim de eliminar erros provocados pela inclinação da mesa em que o equipamento está acoplado. Assim, área investigada foi de 255 x 190 μm² e as medidas sempre foram adquiridas observando o centro das amostras tendo o intuito de padronizar a técnica e tornar os resultados reprodutivos. Vale destacar que as imagens 3D de topografia para os

substratos e filmes crescidos sob Si, SiO₂ e FTO tiveram sua escala ajustada para possibilitar uma comparação direta. As amostras crescidas sob substrato de Si lixado também foram medidas a fim de verificar as ranhuras, defeitos e alteração na rugosidade da superfície provocadas pela lixa.

4.3 Medidas de difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X, foram adquiridas no difratômetro da Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC com radiação de CuK α de comprimento de onda de 1,5405 Å, potencial de aceleração de 40 kV e corrente de 15 mA que está localizado na central de laboratórios de pesquisa 1 da UNESP de Bauru. A configuração usada foi a 2 θ em ângulo rasante de 1,5° com um intervalo de detecção de 15° a 60° com passo de 0,02°. Essas medidas foram direcionadas aos filmes crescidos sobre SiO₂ e Si, já que o substrato de FTO pode exibir picos que se sobrepõe a difração das redes cristalinas dos óxidos de nióbio.

4.4 Medidas de Transmitância, refletância e absorbância

As mediadas de transmitância, refletância e absorbância foram obtidas com o espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 UV/Vis/NIR com feixe e monocromador duplo, presente no laboratório multiusuários na Central de laboratórios de pesquisa 1. A velocidade de varredura para as medidas dos espectros dos filmes foi de 141 nm/min. Já para os espetros de absorção do corante a velocidade utilizada foi de 282 nm/min. O equipamento fica conectado a um computador que possibilita alteração dos parâmetros desejados, plotagem e gravação dos dados.

Nas medidas de transmitância há os aspectos do feixe duplo, onde um deles interage com a amostra, enquanto o segundo (feixe de referência) é captado pelo detector sem que sofrer interação, assim o equipamento realiza uma razão entra os dois feixes e fornece as medidas. As medidas de refletância seguem o mesmo princípio, mas neste caso é utilizando um sistema de esfera integradora, que capta a luz refletida especularmente a espalha por reflexão.

Assim, as medias de transmitância e refletância foram realizadas variando o comprimento de onda de 1800 a 200 nm para estimar a espessura, índice de refração e outras propriedades óptica dos filmes. Já para os espectros de absorbância a faixa analisada foi de 750 a 450 nm, região do principal pico de absorção da solução aquosa

de azul de metileno. Tais medidas permitiram investigar a variação da concentração da solução aquosa e conseqüentemente a degradação do corante durante os testes de fotocatalise. Vale destacar que em todos os casos foram feitos ajustes e calibrações a fim de garantir que o feixe estivesse incidindo no centro das amostras e na solução aquosa contendo o corante dentro das cubetas.

4.5 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no sistema Zeiss Merlin com resolução de 0,8 nm a 15 kV e 1,4 nm a 1 kV com tensão de aceleração de 20 V a 30 kV com detectores InLens (SE) para detecção de elétrons secundários no eixo óptico e InLens (EsB) para detecção de elétrons retroespalhados seletivos de energia para melhoria de contraste. O microscópio se localizada no Centro Helmholtz de Materiais e Energia na cidade de Berlim. As imagens foram coletadas pelo doutorando Lucas Jorge Affonso. As amostras foram cortadas para possibilitar aquisição das imagens transversais a fim de avaliar a espessura e o crescimento dos filmes, o modo de medida utilizado foi o alta resolução com tensão de aceleração de 2 kV, corrente de 77 pA e distância de trabalho de 4,6 mm.

4.6 Medidas de Microscopia de Força Atômica

Para investigar a com maior precisão a rugosidade superficial das amostras que foram depositadas sobre os substratos que passaram por tratamento mecânico decidiu-se utilizar o Microscopio de força atômica (AFM) Park XE7. O equipamento se localiza na central de laboratórios da UNESP Bauru. As imagens em três dimensões foram obtidas no modo sem contato com área de varredura de 4 x 4 μm e tratadas no software XEI da Park Systems. Foram adquiridas 3 medidas do centro das amostras afim de patronizar a técnica e calcular um desvio padrão dos valores de rugosidade quadrática média obtidos.

4.7 Medidas de Microscopia Raman

A fim de avaliar a estrutura cristalina das amostras com melhor exatidão optou-se por utilizar a técnica de espalhamento Raman. A microscopia Raman e interessante para filmes finos uma vez que as vibrações das estruturas atômicas podem ser identificadas mesmo em amostras muito finas e não há necessidade de

uma preparação prévia do material para a análise. As medidas foram realizadas no Instituto Tecnológico de Aeronáutica pelo Dr. André Luis de Jesus Pereira em um equipamento Horiba-Evolution com resolução abaixo de 1 cm^{-1} , e laser de 532 nm.

4.8 Sistema de Fotocatálise

O sistema de fotocatalise, Figura 12, foi desenvolvido no LFS por Escaliante (2022, p. 29 a 32). No interior câmara de fotodegradação, Figura 12 (b), há duas lâmpadas UV (4) centralizadas no topo, dois furos laterais para saída das mangueiras de refrigeração dos reatores e uma ventoinha ao fundo responsável por realizar a exaustão e retirada do ozônio gerado pelas lâmpadas. Dentro da câmara ainda há um suporte com altura ajustável (7) onde é colocado o sistema de agitação magnética (6) e um compartimento cilíndrico (5) onde estão os reatores. Assim, externamente, Figura 12 (a), a câmara fica apoiada sobre a estrutura branca (2), onde ficam os componentes do sistema de refrigeração (compressor, reservatório de água e bomba) que é controlado por um termostato (3), e atrás da câmara de fotodegradação há um conjunto de interruptores (on/off) que estão conectados as lâmpadas UV e a ventoinha de exaustão.

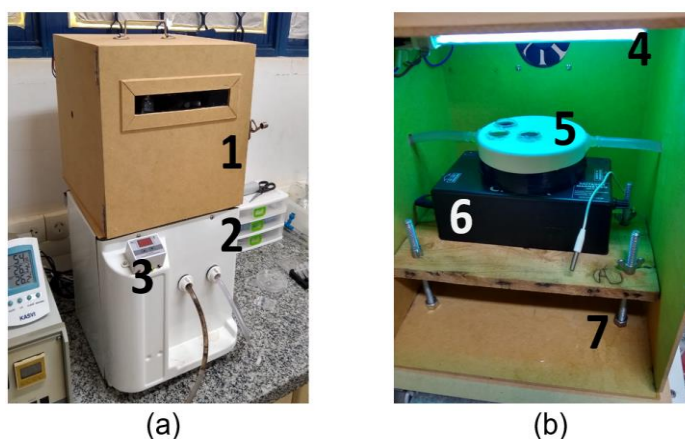


Figura 12: sistema de fotocatalise (a) imagem externa mostram (1) a câmara de fotodegradação, (2) sistema de refrigeração, com (3) termostato; e (b) imagem interna da câmara que contém (4) conjunto de lâmpadas UV, (5) compartimento cilíndrico com os reatores, (6) agitador magnético e (7) suporte com altura ajustável.

A câmara, em madeira, tem a formato de um paralelogramo e contém uma porta frontal para o acesso interno. As lâmpadas são germicidas de mercúrio OSRAM de 11 W, cujo comprimento de onda mais intenso emitido é de 254 nm irradiando $4,7 \text{ mW/cm}^2$. O cilindro com os reatores, Figura 13, foram pensados a fim de proporcionar a circulação e refrigeração da água a partir do sistema externo, por isso possui dois

engates externos nas laterais para saída da água quente e entrada da água gelada. Os reatores são independentes e abertos na parte superior e evitam o contato direto com a água da refrigeração que apenas passará em seu entorno para retirada do calor. Vale destacar que os reatores são feitos de vidro com volume interno de 4 mL. Além disso, esse compartimento sofreu um aprimoramento durante este estudo, inicialmente possuía quatro reatores integrados, hoje contém seis reatores que proporcionam o estudo da fotodegradação de até seis amostras simultâneas.

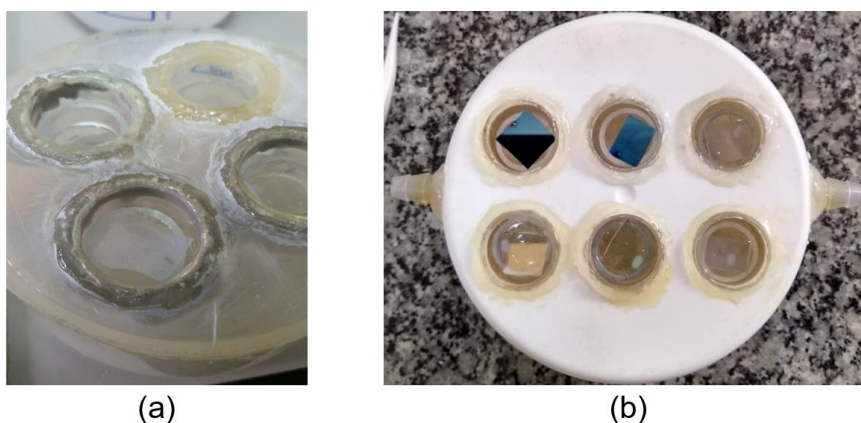


Figura 13: Cilindro com multirreatores (a) antigo com 4 reatores e (b) novo com 6 reatores.

Há se destacar que no interior dos reatores, Figura 13, abaixo dos filmes, são colocados os agitadores magnéticos com a função de manter a solução agitada durante os testes e um anel de quartzo importante para deixar os filmes aproximadamente 5 mm abaixo da superfície dos reatores, submersos na solução. Ao longo de todos os testes a temperatura no termostato foi fixada a $18^{\circ}\pm 1$ °C e a distância entre os reatores e as lâmpadas foi mantida a aproximadamente 8 cm, sendo necessária para facilitar a coleta de amostras da solução corante durante os testes. Esse modelo de multirreatores foi patenteado por Escalante (2022).

4.9 Testes de fotocatalise

Em todos os testes de fotocatalise foram utilizadas soluções de corante azul de metileno. Para iniciar os testes fotocatalíticos, primeiramente foram preparadas soluções aquosas de azul de metileno com concentração de $2,5 \cdot 10^{-2}$ g/L. Em cada reator adicionou-se 3,8 mL da solução, em seguida, é colocado os agitadores magnéticos ao fundo junto com os anéis de suporte que proporcionam que os filmes finos fiquem a 5 mm de profundidade, submersos na solução. Em seguida, o

dispositivo de multirreatores, contendo todos os elementos e os filmes é posicionado dentro da câmara, engatam-se as mangueiras, é ligado o sistema de agitação magnética e o sistema de refrigeração. A partir desse ponto a câmara de fotocatalise é fechada com as lâmpadas UV desligadas. Com isso, o sistema fica em repouso em ambiente escuro por 120 min para que o corante possa adsorver na superfície de todos os elementos presentes nos reatores (HOUAS, 2001). Através de testes feitos previamente se concluiu que esse tempo é suficiente para que adsorção do azul de metileno seja estabilizada.

Após os 120 min retira-se alíquotas de 1,5 mL da solução corante, presente em cada reator, e são colocadas em cubetas de vidro de faces polidas de passo 10 mm, para que absorvância de cada reator pudesse ser medida. Essa coleta é dominada como “alíquota inicial” e é posteriormente devolvida para seus respectivos reatores. Em seguida, as lâmpadas UV são ligadas nesse momento se inicia a fotodegradação provocada pelos filmes. Após 30 min de exposição as lâmpadas são novamente desligadas e se repete a coleta da solução corante para se medir sua absorvância. Esse ciclo foi repetido para todas as amostras até atingir 180 min de exposição a irradiação UV. Assim, para cada reator é obtido 7 espectros de absorvância 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Ao final dos testes os reatores, seus componentes e amostras eram todos limpos, permanecendo por 10 min em álcool isopropílico e posteriormente mais 10 min em água deionizada.

Vale frisar que no processo de coletas das absorvâncias as lâmpadas UV permaneciam desligadas e são religadas quando a solução retornava aos reatores. A princípio esse processo pode parecer errôneo pois, alguns modelos de lâmpadas levam um tempo considerável para que sua intensidade estabilize. No entanto, a lâmpada utilizada aqui se tornava estável em média após 1 min, intervalo muito curto para propiciar alguma mudança relevante na degradação.

Aliás, cada reator possui uma cubeta específica e uma pipeta descartável Pasteur graduada 3 ml que era utilizada para coletar a solução corante e descartada ao final. Ademais antes do início dos testes era adicionado as cubetas 1,5 mL de água deionizada para se medir seus espectros de absorvância. Para verificar a absorção da luz pelas paredes de vidro das cubetas. Após a coleta as cubetas eram secas com jatos de ar quente para em seguida serem utilizadas para mensurar as alíquotas.

A fim de comparar os resultados de fotocatalise também foram feitas medidas para avaliar o processo de fotólise da água provocada pela interação com a radiação UV. Portanto, nestes testes é avaliado a degradação do corante com um reator contendo apenas o azul de metileno, o anel de suporte e o agitador magnético, ou seja, sem um fotocatalisador que será chamada de “solução controle” (ESCALIANTE, 2022, p. 46; PETER et al., 2017).

5. RESULTADOS E DICUSSÕES

5.1 Superfície e rugosidade

A seguir serão discutidos os resultados sobre a superfície dos filmes e dos substratos obtidos a partir da microscopia confocal. A Figura 14 apresenta imagens de topografias das superfícies dos substratos de Si, SiO₂ e FTO, todas com a mesma escala, representada à esquerda.

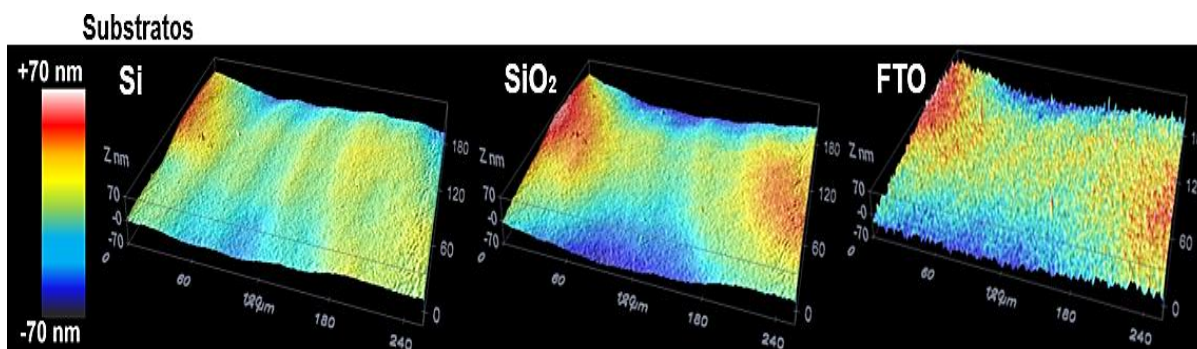


Figura 14: Imagem da topografia dos substratos de Si, SiO₂ e FTO com lente de 50x

Através das imagens de topográfica da Figura 14, de modo qualitativo, verifica-se que a região do FTO apresenta a maior rugosidade, contendo picos em vermelho com altura máxima, picos com cor amarelada indicando altura média e regiões mais baixas representadas por picos com coloração azulada, que estão espalhados por toda a superfície. Já as regiões dos substratos de Si, SiO₂ aparentam possuir menor rugosidade já que a maior parte da superfície possui uma coloração mais homogênea com tons amarelados e esverdeados. Assim, os substratos de Si e SiO₂ podem apresentar uma rugosidade semelhante em sua superfície. Por outro lado, o FTO é ligeiramente mais rugoso. Dessa forma, observando a Figura 15 que contém imagens de topografia de algumas amostras de Nb₂O₅ depositadas nesses

três tipos de substratos, é possível considerar que este padrão aparentemente é mantido após o crescimento dos filmes.

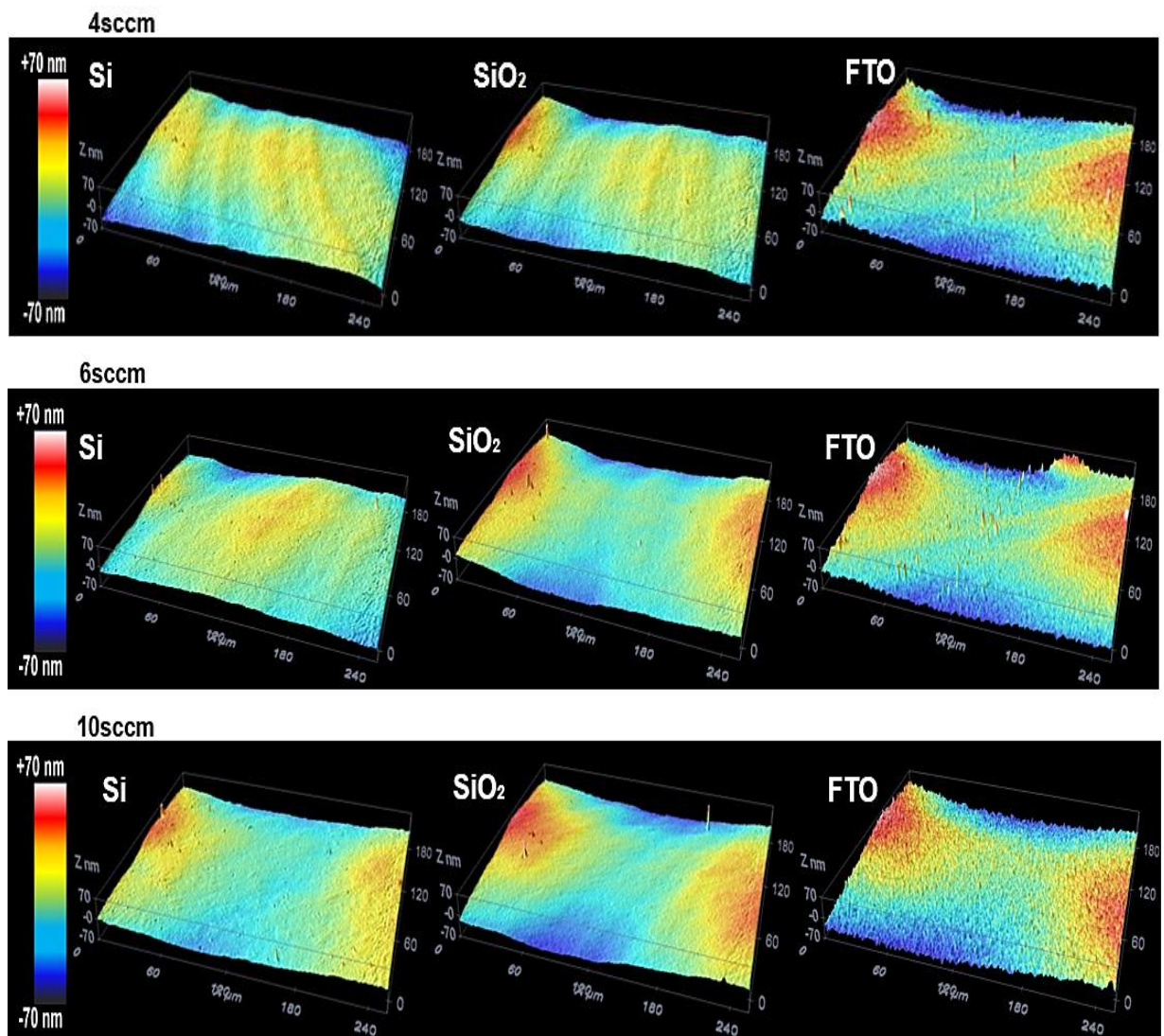


Figura 15: Imagem da topografia das amostras crescidas em 4, 6 e 10 sccm de O₂ em substratos de Si, SiO₂ e FTO

Todas as amostras foram medidas no mesmo dia, utilizando-se de uma lente 50x integrada ao confocal, com correção planar, padrão esse recomendado pelo software para análise da superfície (SENSOFAR TECH, 2010). Assim, em todas as figuras, de modo qualitativo, é possível inferir que provavelmente os filmes crescidos sob o FTO tenham uma rugosidade relativamente mais elevada.

A seguir, para uma análise quantitativa, o software mensura a rugosidade quadrática média (rms) das regiões analisadas. Também foi possível obter o rms de perfis longitudinais passando pelo centro das regiões analisadas de cada um dos substratos e das amostras. A Figura 16 representa, com as linhas horizontais em preto,

os cortes longitudinais realizados no software para análise da rugosidade do perfil longitudinal. Deve-se ressaltar que este padrão foi mantido em todas as medidas da superfície dos filmes. Com isso, a Tabela 3 e 4 exibem os valores de rms da superfície e dos perfis longitudinais obtidos com a microscopia confocal.

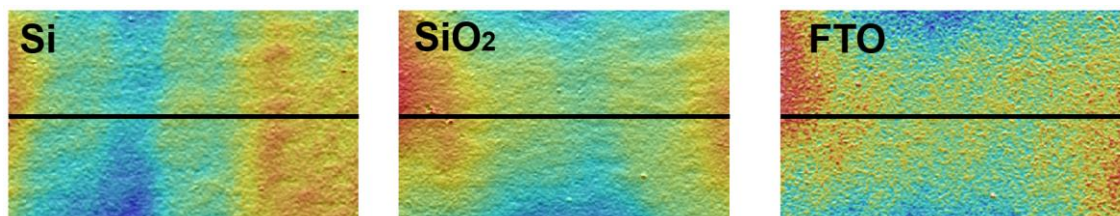


Figura 16: representação dos cortes longitudinais para análise da rugosidade

Tabela 3 - Estimativa da rugosidade quadrática média (rms) da superfície e do perfil longitudinal das amostras e substratos mais espessos adquiridos com o confocal

Amostra	Rms da superfície (nm)	Rms do perfil (nm)
Si	10	7
SiO ₂	16	13
FTO	19	14
3/200/Si	10	4
3/200/SiO ₂	14	5
3/200/FTO	19	15
3,5/200/Si	14	8
3,5/200/SiO ₂	18	9
3,5/200/FTO	21	17
4/200/Si	12	3
4/200/SiO ₂	14	9
4/200/FTO	28	12
4/300/Si	13	12
4/300/SiO ₂	16	10
4/300/FTO	25	19
6/200/Si	10	7
6/200/SiO ₂	15	11
6/200/FTO	21	16
10/200/Si	12	9
10/200/SiO ₂	18	14
10/200/FTO	21	15

Tabela 4: Estimativa da rugosidade quadrática média (rms) da superfície e do perfil longitudinal das amostras mais finas depositadas em 3,5 sccm de O₂ adquiridos com o confocal.

Amostra	Rms da superfície (nm)	Rms do perfil (nm)
3,5/30/Si	14	8
3,5/30/SiO ₂	18	15
3,5/30/FTO	21	17
3,5/15/Si	11	8
3,5/15/SiO ₂	19	15
3,5/15/FTO	21	17
3,5/7/Si	11	8
3,5/7/SiO ₂	20	15
3,5/7/FTO	22	19

À primeira vista, pode-se verificar que o padrão de rugosidade dos substratos pouco se altera após o crescimento dos filmes (LEE et al., 2015), aparentemente corroborando com as observações qualitativas feita das imagens de topografia. O substrato de Si possui o menor valor de rms de 10 nm, em seguida a SiO₂ com 16 nm. Valores distintos do 0,5 nm para Si (BIOTAIN CRYSTAL, [s.d.]) e 1 nm para o SiO₂ (UNIVERSITY WAFER, [s.d.]) estimado nas páginas de venda dos substratos. Entretanto, é complicado comparar diretamente a análise feita aqui com as informações dos fabricantes, visto que nos sites não é informado a técnica empregada e a área investigada para estipular a rugosidade. Por outro lado, o substrato de FTO com rms entre 19 e 22 nm, está próximo dos 20 nm estipulados pela fabricante *MSE Supplies* (2016). Já os valores rms dos perfis longitudinais foram de 7 nm, para Si, 13 nm para SiO₂ e 14 nm para o FTO.

Apesar dos resultados exibirem um certo padrão, os rms adquiridos são incertos. A resolução óptica do sistema no modo confocal utilizando a lente de 50x é 0,16 μm nos eixos X e Y e resolução vertical (eixo Z) é $< 5 nm$, enquanto o erro de repetibilidade é da ordem de 3 nm (LEICA, 2014). Assim, os valores encontrados estão muito próximos da resolução informada pelo fabricante. Neste contexto, o software realiza aproximações matemáticas para a aquisição das topografias e não exhibe com clareza qual precisão ou fator de erro ao se calcular o rms. Apesar do manual de usuário (SENSOFAR TECH, 2010) e o catálogo do equipamento (LEICA, 2014) informar que é possível investigar filmes finos na ordem de nanômetros, normalmente a técnica é empregado para análise de amostras opacas com

dimensões na ordem de décimos de micrometros, nesses casos possivelmente há maior precisão.

Nesse sentido, a fim de proporcionar uma comparação, os resultados de rms dos filmes mais espessos foram reorganizados, na Tabela 5, de acordo com seus fluxos em que as amostras foram crescidas e calculado uma média aritmética para cada tipo de substrato. Lembrando, que os valores de rms apresentados aqui são de filmes distintos, mas em substratos semelhantes, então o objetivo é mostrar que o fluxo de O₂ empregado na deposição aparentemente não proporcionou alterações significativas no relevo das amostras.

Tabela 5: Média aritmética dos rms obtidos com microscopia confocal da superfície e do perfil longitudinal das amostras crescidas em 3, 4, 6 e 10 sccm com espessura estimada de 200 nm

Fluxo (sccm)	Rms da região (nm)			Rms do perfil (nm)		
	Si	SiO ₂	FTO	Si	SiO ₂	FTO
sem filme	10	16	19	7	13	14
3	10	14	19	4	5	15
3,5	16	13	27	11	11	15
4	12	11	28	3	9	12
6	10	15	21	7	11	16
10	12	18	21	9	14	15
Média	12	15	21	7	11	14

Portanto, a princípio parece que os filmes crescidos em diferentes fluxos tendem a manter o perfil de rugosidade dos substratos em que foram depositados. Já que em todos os casos os filmes crescidos sob o FTO aparentam um relevo mais acidentado com uma média de rms da superfície em 21 nm e de 14 nm para o perfil longitudinal. Por outro lado, os filmes sob SiO₂ com rms com uma média de 15 nm e 11 nm no perfil e o os Si, cujo rms médio é de 11 nm e 6 nm, aparentam exibir uma rugosidade semelhante. Apesar disso, é difícil reiterar se as diferenças de 5 nm de rms do substrato de FTO em comparação com os demais é mesmo real ou estaria dentro da margem de erro do equipamento sendo meramente uma estipulação matemática. Portanto, a partir da microscopia confocal não é possível afirmar com exatidão se há diferença relevantes dos rms entre os substratos.

Apesar destas limitações, com essa técnica ainda foi possível observar mudanças na superfície do Si após passar pelo tratamento mecânico. Assim, a Figura 17 apresenta as imagens de topografia das amostras de Si_lix que sofreram

tratamento com uma lixa de granulação 1200 com o objetivo de elevar a rugosidade dos filmes e averiguar se isso pode causar mudanças evidentes na degradação do corante.

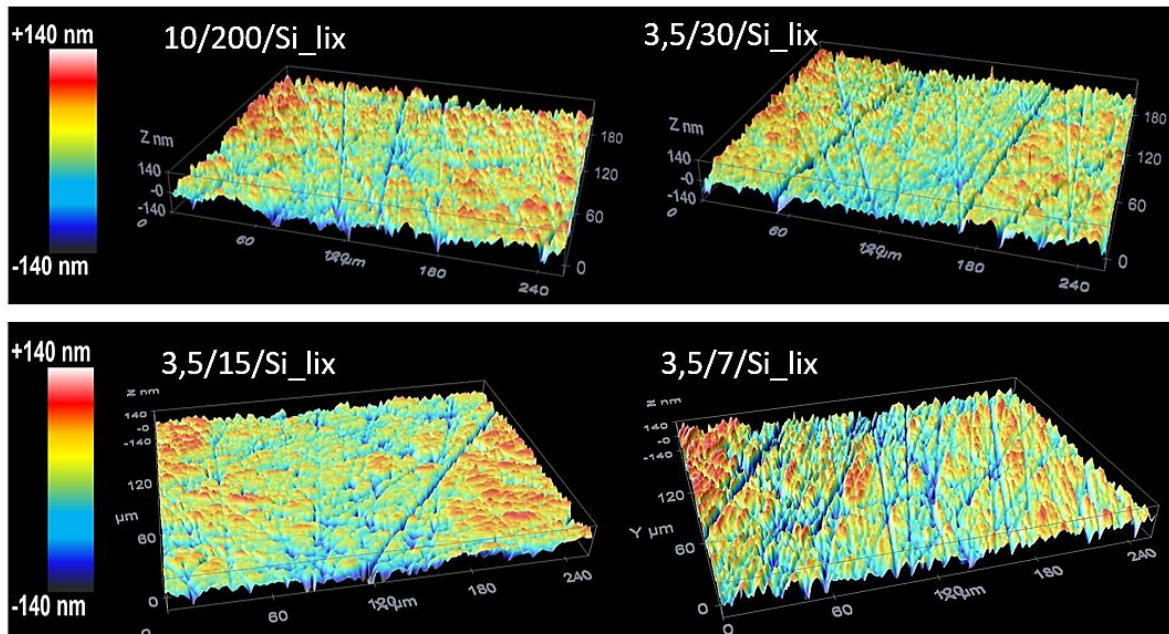


Figura 17: Imagem da topografia oriundas da microscopia confocal de algumas das amostras crescidas sobre os substratos de Si que passaram por tratamento mecânico

Através das imagens de topografia é possível ver os rastros bem definidos em azul escuro deixado pelos grãos da lixa de 1200 na superfície. Portanto, qualitativamente podemos dizer que o processo mecânico foi capaz de elevar a rugosidade da superfície dos filmes. Os valores de rms encontrado, estão na Tabela 6, foram de 43 nm para a amostra 10/200/Si_lix, de 38 nm para amostras de 3,5/30/Si_lix, 49 nm para a 3,5/15/Si_lix e 50 nm para a 3,5/7/Si_lix. Enquanto o rms do perfil longitudinal foi de 35 nm, 37 nm, 35 e 42 respectivamente. Nesse sentido as amostras lixadas apresentaram um rms aproximadamente quatro vezes maior que aquelas crescidas sob Si e SiO₂. Além, disso dispõem de um rms da região quase 2x maior que as amostras crescidas em FTO.

Tabela 6: Estimativa da rugosidade quadrática média (rms) da superfície e perfil longitudinal das amostras sobre o Si lixado utilizando a microscopia confocal.

Amostra	Rms da superfície (nm)	Rms do perfil (nm)
10/200/Si_lix	43	35
3,5/30/Si_lix	38	37
3,5/15/Si_lix	49	35
3,5/7/Si_lix	50	42

Portanto, para uma análise mais apurada, quantitativa e confiável da rugosidade desses filmes e substratos optou-se por utilizar a microscopia de varredura de força atômica AFM. Esta proporciona medidas com maior precisão para as escalas abordadas aqui, apesar da técnica analisar uma área superficial menor em comparação a microscopia confocal. A Tabela 7 mostra os valores de rms obtidos com o AFM nos três substratos, Si, SiO₂ e FTO e nos filmes 200 e 30 nm depositados com 3,5 sccm de O₂. Já a Figura 18 contém imagens em três dimensões da topografia dos filmes de 30 nm e dos três substratos.

Tabela 7: Estimativa da rugosidade quadrática média (Rms) com desvio padrão das medidas adquiridas com a AFM.

Amostra	Rms da superfície (nm)	Desvio Padrão
Si	2,5	0,2
SiO ₂	5,4	0,6
FTO	24,2	0,2
3,5/200/Si-N	2,5	0,1
3,5/200/SiO ₂ -N	12,4	0,9
3,5/200/FTO-N	21,5	0,1
3,5/30/Si	5,1	0,1
3,5/30/SiO ₂	11,1	0,3
3,5/30/FTO	22,7	0,1

Com estes dados constatamos que os filmes em Si apresentam uma superfície mais lisa com rms de 2,5 e 5 nm, seguido pelos filmes depositados em SiO₂ com 12,4 e 11,1 nm, já as amostras em FTO são mais de fato mais rugosas com rms de 21,5 e 22,7 nm, resultado que corrobora com o observado na microscopia confocal.

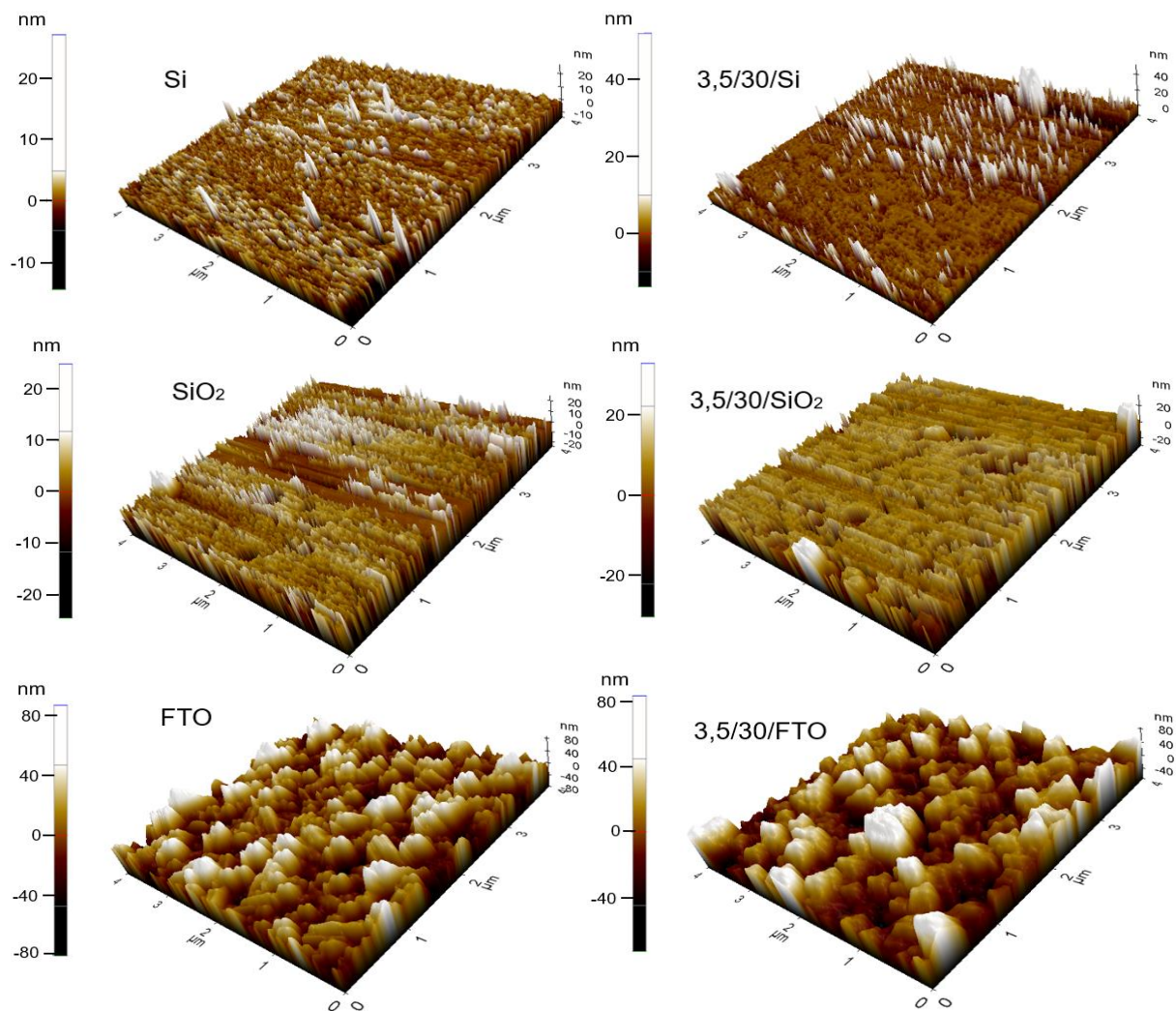


Figura 18: Imagens de AFM dos substratos e das amostras de Nb_2O_5 crescidas com 3,5 sccm com espessura estipulada de 30 nm.

Dando continuidade a Tabela 8 apresenta as estimavas de rms das amostras depositadas sobre os substratos de Si e SiO_2 que passaram por tratamento mecânico.

Tabela 8: Estimativa da rugosidade quadrática média (Rms) com desvio padrão das medidas adquiridas com a AFM das amostras que passaram por tratamento mecânico.

Amostra	Rms da superfície (nm)	Desvio padrão
10/200/Si_lix	44,4	0,1
3,5/200/Si_lix-N	42,4	0,1
3,5/30/Si_lix	18,8	0,1
3,5/30/Si_lix-N	49,5	0,1
3,5/15/Si_lix	21,3	0,1
3,5/7/Si_lix	22,6	0,1
3,5/200/ SiO_2 _lix-N	31,7	0,6
3,5/30/ SiO_2 _lix-N	62,8	0,3

Para complementar estes dados a Figura 19 possui as imagens em três dimensões da superfície destas amostras.

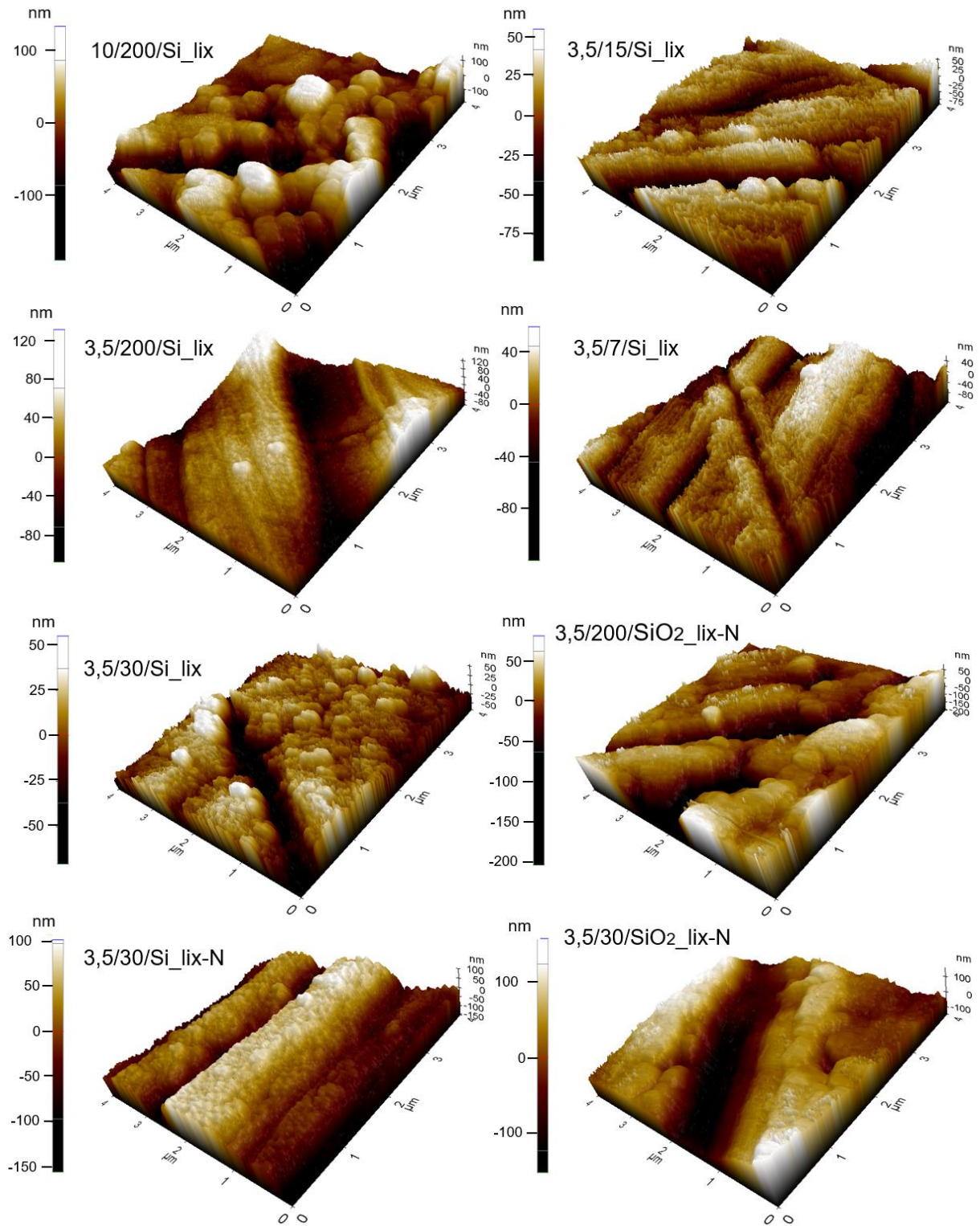


Figura 19: Imagens de AFM dos filmes de Nb_2O_5 depositados sobre os substratos que passaram por tratamento mecânico.

Vale ressaltar que as amostras 10/200/Si_lix, 3,5/30/Si_lix, 3,5/15/Si_lix e 3,5/7/Si_lix também tiveram sua superfície avaliada anteriormente com a microscopia confocal. Com estas imagens foi possível constatar com mais detalhes que a superfície das amostras sofreram alterações evidentes após o tratamento mecânico. A seguir a Figura 20 contém imagens de superfície e seção transversal feitas com microscópio eletrônico de varredura MEV nas amostras 3,5/200/FTO e 3,5/30/FTO. A fim de observar o crescimento dos filmes e a diferenças de espessura.

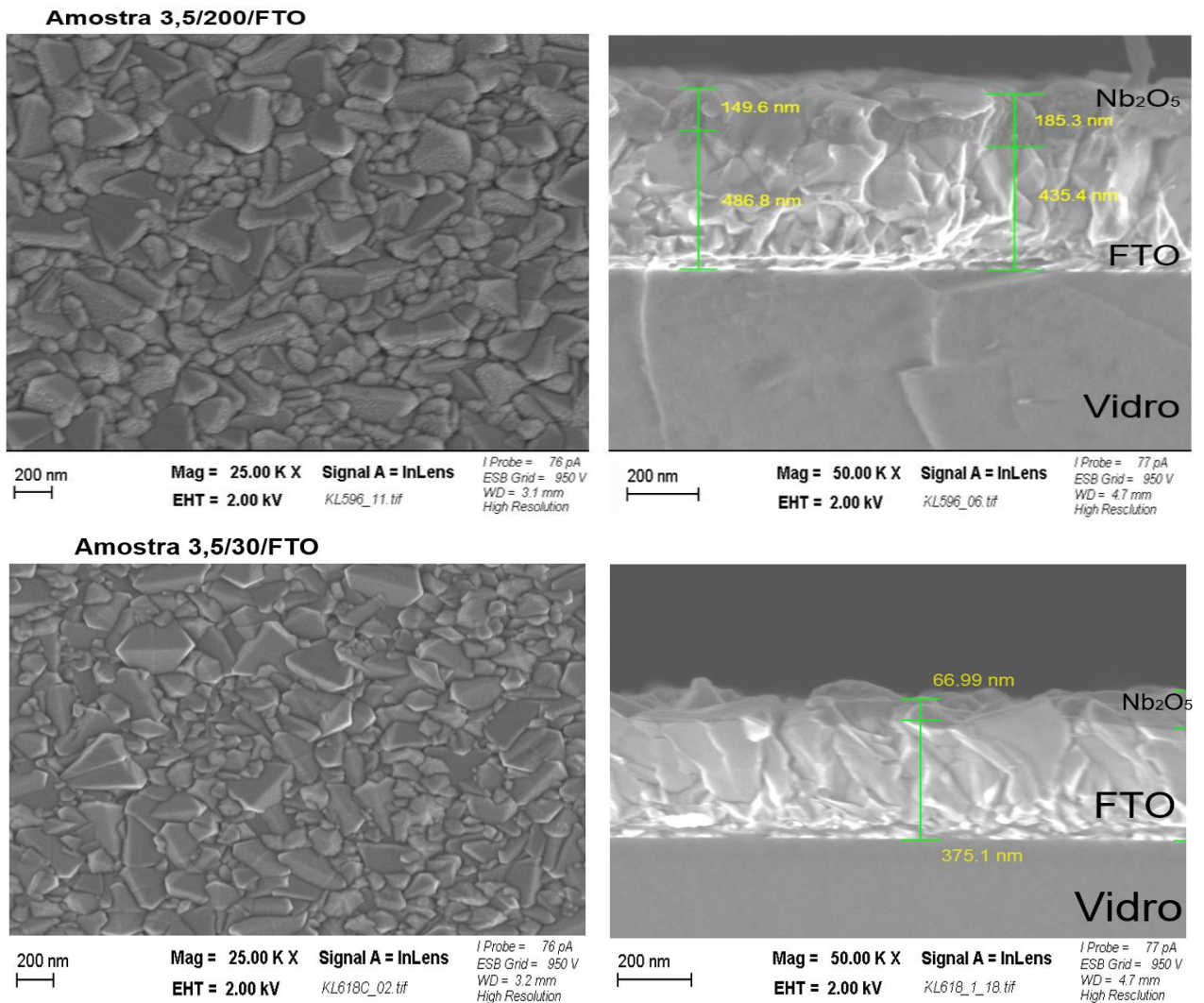


Figura 20: Imagens a esquerda de superfície e a direita de corte transversal das amostras 3,5/200/FTO e 3,5/30/FTO obtidas com MEV.

Com as imagens de superfície pode-se notar que os filmes são rugosos, provavelmente causada pelo substrato de FTO. Isso também é um indicativo que os filmes tendem a crescer mantendo o padrão de rugosidade da superfície do substrato,

corroborando com a hipótese formada através das imagens da microscopia confocal e AFM. Além disso, com as imagens de cortes transversais foi possível estimar a espessura das amostras. A amostra 3,5/200/FTO, nesta região, possui um filme de Nb_2O_5 com média de 170 nm, próximo do estipulado através do tempo de deposição. Já a amostra mais fina 3,5/30/FTO contém regiões com espessura de aproximadamente 70 nm, no entanto, é difícil dizer se essa espessura está distribuída de forma uniforme sobre a superfície. Uma vez que a alta rugosidade do FTO gera uma mistura de tons na imagem que impossibilita diferenciar, com precisão o fim da região contendo o FTO e o início do filme de Nb_2O_5 . Diferente da amostra 3,5/200/FTO, que devido a espessura elevada é nítido uma região mais cinza escura sobre a superfície do FTO.

Aliás, é provável que de fato haja regiões das amostras com espessuras diferentes, já que nas deposições por *Sputtering* a taxa de deposição sofre alteração de acordo a distância do alvo e com posição da amostra no porta substrato, efeito que é denominado como distribuição de espessura (SWANN, 1988; WASA; HAYAKAWA, 2012, p. 121). No caso do sistema do LFS as amostras que localizam mais próximas da linha de corrosão do alvo apresentar uma espessura ligeiramente maior, quando comparadas àquelas que estão mais distantes do mesmo (OZIMEK; WILCZYŃSKI; SZUBZDA, 2016). Por isso, a fim de minimizar esse efeito em todas as deposições os substratos eram posicionados próximos da linha de corrosão do alvo. Mesmo assim, como as amostras não possuem espessuras tão elevadas as partes dos substratos que estavam mais próximas tendem a apresentar espessuras relativamente maiores.

5.2 Estrutura

A Figura 21 exibe as medidas de difração de raios-X feitas nas amostras sob substrato de Si e SiO_2 depositadas em 3, 3,5, 4, 6 e 10 sccm de O_2 . Tendo o intuito de avaliar se as condições de crescimento dos filmes possibilitaram a formação de alguma das fases cristalinas dos óxidos de nióbio. Com essas medidas também seria possível averiguar qual a estequiometria desses filmes e se esta sofre mudança com os fluxos de O_2 utilizados, já que, como apresentado anteriormente, cada estequiometria NbO , NbO_2 e Nb_2O_5 possuem formação cristalográfica característica.

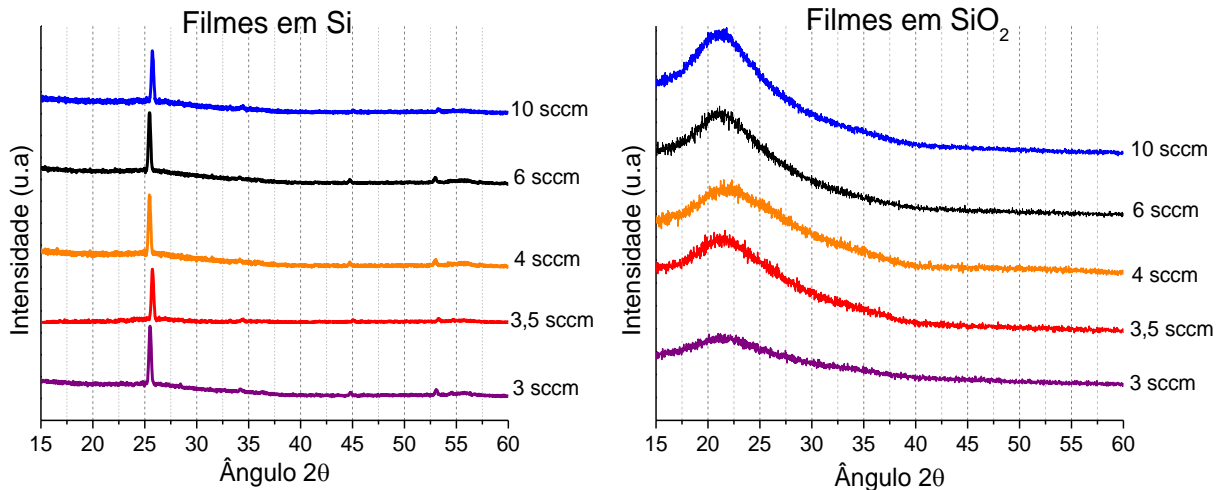


Figura 21: Medidas de difração de raios-X para amostras depositadas em substratos de Si a esquerda e em substrato de SiO₂ a direita em fluxos de 3, 3,5, 4, 6 e 10 sccm de O₂

Observando o gráfico a esquerda é evidente um pico próximo dos 26° que provavelmente corresponde aos planos (111) do substrato de Si (KATHARRIA et al., 2006). Agora nos filmes crescidos em SiO₂, gráfico a direita, não há picos de difração evidentes. Levando em consideração que os picos da fase TT-Nb₂O₅ são obtidos em 2θ iguais a 22,57°, 28,54° e 58,9° que se referem, respectivamente, aos planos (001), (100) e (200), já a fase T-Nb₂O₅ apresenta picos de difração mais intensos para 2θ de 28,76°, 46,39°, que correspondem aos planos (001) e (002) (ATTA et al., 2017; SURESH et al., 2017). Inicialmente havia a suposição que a temperatura de substrato utilizada poderia favorecer a formação de alguma das fases mais comuns a baixa temperatura.

Como isso, os resultados sugerem duas hipóteses principais; primeiro: podem existir poucos cristalitos que estão orientados de forma aleatória que dificultam a detecção da interferência construtiva. É possível também que na região escolhida para análise os planos não estão orientados de forma favorável de modo que os picos estejam sendo espalhados em direções diferentes das analisadas e não são captadas pelo detector. Ou ainda, devido a espessura dos filmes ser pequena (sendo a maior a amostra de 4 sccm próxima dos 300 nm) e devido a característica policristalina do Nb₂O₅ podem favorecer a formação de pequenas ilhas de cristalitos com orientações muito distintas que produzem picos de difração muito pequenos pouco evidentes para o detector (CULLITY; STOCK, 2014); segundo: os filmes possivelmente estejam amorfos. Isso é plausível, pois trabalhos anteriores tem destacado que a fase amorfa

é comum nas deposições por *sputtering*, sendo necessário a realização de tratamentos térmicos para cristalizar os filmes (NUNES et al., 2019; SURESH et al., 2017; VENKATARAJ et al., 2002).

Além disso, apesar da temperatura dos substratos durante o crescimento ter sido ajustada para 600°C no controlador, a temperatura real dentro do sistema, ao ser medida com termômetro infravermelho digital, foi menor, cerca de 420°C. Assim, se verifica que há uma diferença de 180°C entre o valor colocado no sistema de aquecimento e a temperatura real do porta substrato (AFFONÇO, 2018; AZEVEDO NETO, 2014).

Como destacado, a literatura vem relatando que as fases cristalinas dos Nb₂O₅ são obtidas com temperaturas $\geq 500^\circ\text{C}$ em tratamentos térmicos, no entanto mesmo que aquecimento do substrato estivesse próximo das temperaturas desejadas não é possível garantir que durante a deposição seja possível obter filmes cristalinos. Pois, quando se investiga o crescimento por *Sputtering* outros três aspectos principais vão gerar influência.

O primeiro envolve a mobilidade das espécies para o substrato, assim isto está interligado ao livre caminho médio que as partículas possuem dentro da câmara. O segundo envolve a adsorção dessas espécies na superfície do substrato e sua difusão sobre essa superfície. Podendo ocorrer a incorporação das espécies no revestimento ou sua remoção por evaporação ou pulverização catódica. O terceiro aspecto é o movimento das espécies que aderiram na superfície para sua posição final dentro da estrutura que ocorre através do processo de difusão (KUSANO, 2019; THORNTON, 1986).

Na deposição por *sputtering*, o transporte das espécies é controlado por parâmetros como a geometria do sistema e a pressão durante a deposição, enquanto as etapas de difusão são controladas em grande parte pela temperatura do substrato e pelo bombardeio energético de partículas (THORNTON, 1986). Mas também sofrem influência devido a ao gás reativo na câmara, pois a presença do O₂ reduz a difusão do átomo sobre a superfície (KUSANO, 2019). Portanto, o processo de cristalização dos filmes durante a deposição é mais complexo quando comparado aos tratamentos térmicos em condições ambiente ou em ambiente controlado.

Então para obter informações mais precisas sobre a cristalografia dos filmes optou-se por realizar medias de espalhamento Raman. A Figura 22 apresenta os

resultados da espectroscopia Raman das amostras em SiO₂ crescidas nos cinco fluxos de O₂ distintos e do filme em substrato de Si crescido em 10 sccm. Portanto, esta segunda técnica confirma que as estrutura dos filmes realmente são amorfas, uma vez que o único pico de vibração observado próximo dos 520 cm⁻¹ corresponde ao substrato de Si (KAMYCZEK et al., 2013). Vale realçar que na literatura as principais frequências associados às vibrações das redes do Nb₂O₅ se localizam em 697, 228 e 311 cm⁻¹ (RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016).

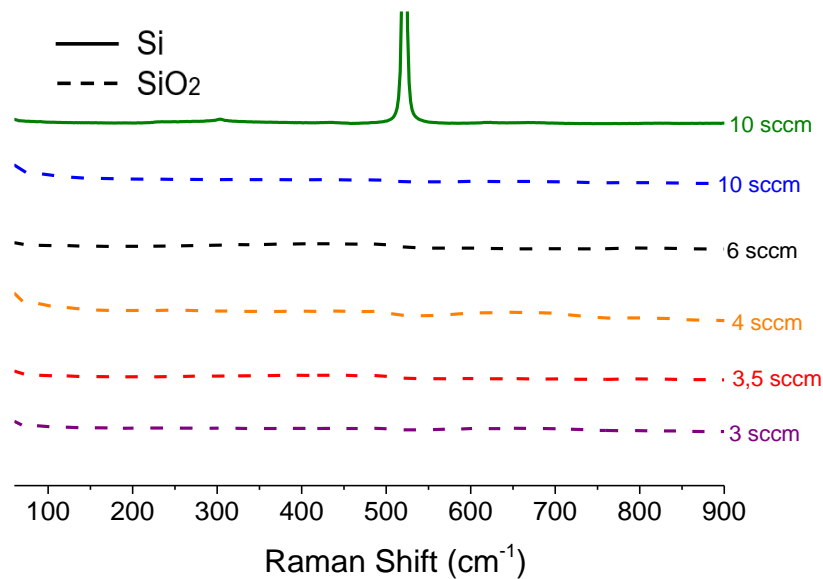


Figura 22: Espectroscopia Raman das amostras crescidas no substrato de SiO₂ em 3, 3,5, 4, 6 e 10 sccm e sobre substrato de Si com 10 sccm de O₂.

5.3 Óptica

As Figuras 23 e 24, mostram as medidas dos espectros de transmitância e refletância do conjunto de filmes crescidos com fluxos de 3, 3,5, 4, 6 e 10 sccm com espessura esperada de aproximadamente 200 nm sob substrato de SiO₂ e dos filmes 4/300/SiO₂, 3,5/30/SiO₂, 3,5/15/SiO₂ e 3,5/7/SiO₂. Os substratos de FTO e Si possuem características que inviabilizam a análise direta das propriedades óticas dos filmes.

No caso do Si o substrato absorve a luz com comprimentos onda no visível e no UV (TOMLIN; KHAWAJA; THUTUPALLI, 1976), assim não se obtém informações sobre as franjas de interferência dos filmes de óxido de nióbio com as medidas de transmitância. Já no caso do FTO o substrato exibe as franjas de interferência, absorção e espalhamento das camadas de óxido de estanho dopadas com flúor e da

interface de vidro que o constitui (ABD-LEFDIL et al., 2007). Dessa forma, os substratos de SiO_2 são a melhor opção pois, não apresentam absorção ou elevado espalhamento na faixa investigada de 250 a 1800 nm. Como se pode ver nos gráficos abaixo, a transmitância da SiO_2 permanece próxima dos 90% e consequentemente se tem uma refletância de apenas 10%.

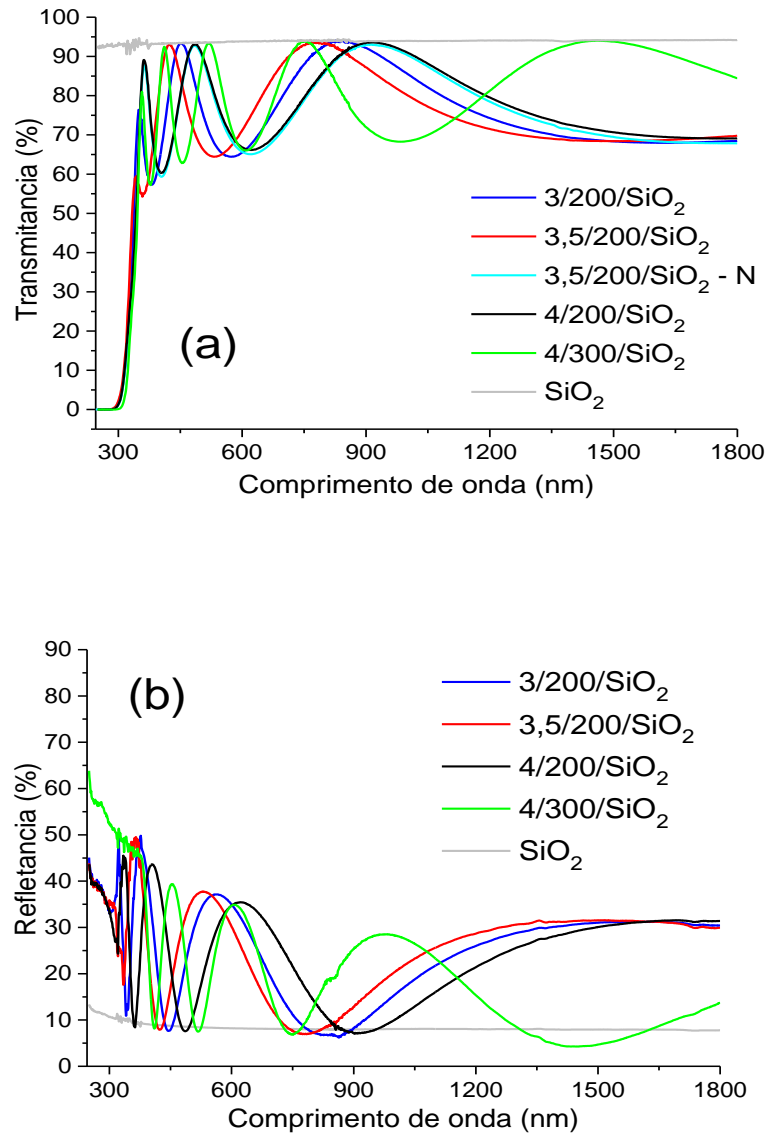


Figura 23: espectros de (a) transmitância e (b) refletância do substrato de SiO_2 e das amostras 3/200/ SiO_2 ; 3,5/200/ SiO_2 , 3,5/200/ SiO_2 -N, 4/200/ SiO_2 e 4/300/ SiO_2 .

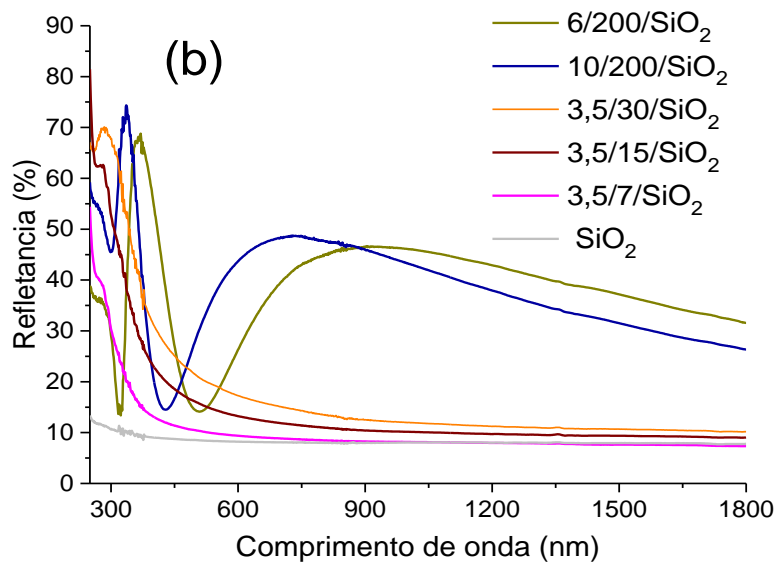
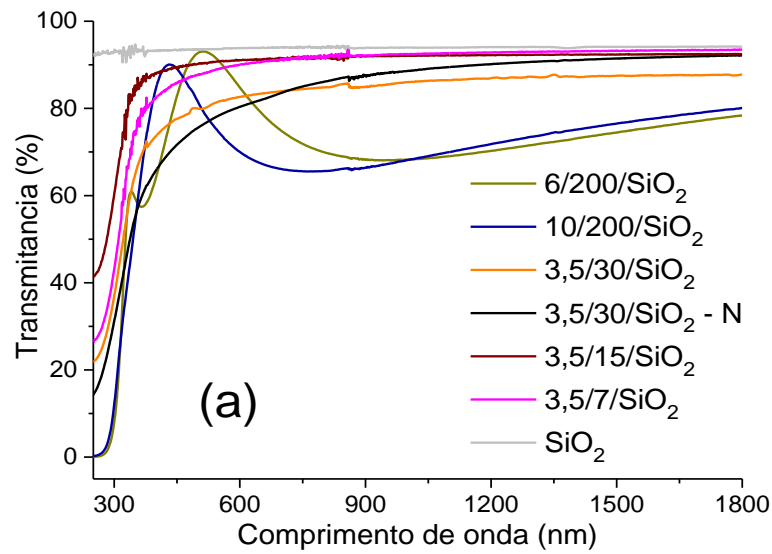


Figura 24: espectros de (a) transmitância e (b) refletância do substrato de SiO₂ e das amostras 6/200/SiO₂, 10/200/SiO₂, 3,5/30/SiO₂, 3,5/15/SiO₂ e 3,5/7/SiO₂.

Nos espectros observa-se franjas de interferências bem definidas, provocadas principalmente pelas diferenças de índice de refração entre as interfaces ar filme e filme substrato (FOX; BERTSCH, 2010). Utilizando a metodologia proposta por Cisneros (1998) e assumindo que as amostras são homogêneas, foi possível estimar a espessura dos filmes, presente na Tabela 9 e os índices de refração dos filmes contido no gráfico da Figura 27. Nas amostras mais finas depositadas em 3,5 sccm

estes cálculos não são possíveis, já que o espectro não possui franjas. No entanto, isso indica que os filmes realmente devem apresentar uma espessura pequena, próxima do estipulado a partir do tempo de deposição e taxa.

Além disso, observa-se que na região do UV próximo entre 350 e 250 nm as amostras, apresentam uma queda abrupta na transmitância. Característica que evidencia que parte dos fótons são absorvidos pelos filmes e possivelmente estão gerando os pares elétron buraco (FOX; BERTSCH, 2010). Logo, para averiguar em mais detalhes dessa região a Figura 25, mostra ampliação na região do UV próximo, nos espectros de transmitância das amostras mais espessas. Com isso, fica evidente que os filmes devem apresentar um *bandgap* semelhante. No entanto, as amostras crescidas em 6 e 10 sccm podem apresentar uma pequena diferença devido aos fluxos levados de O₂ que podem aumentar o número de defeitos no filme, modificando suas estruturas de banda (FERNANDES, et al., 2019a).

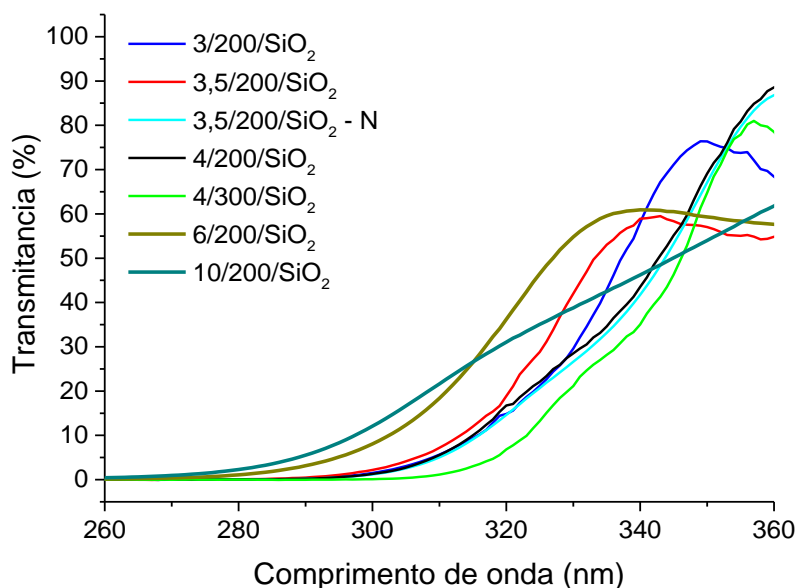


Figura 25: Detalhe da curva de absorção entre os comprimentos de onda de 260 e 360 nm das amostras espessas crescidas com fluxo de 3, 3,5, 4, 6 e 10 sccm.

Com estes espectros também foi possível estimar o valor da energia de *bandgap* ótico dos filmes através do cálculo dos coeficientes de absorção (α). Assim, os resultados obtidos nesta técnica constam na Tabela 9.

Tabela 9: Espessura estimada das amostras a partir dos espectros de refletância e transmitância

Amostra	Espessura (nm)		Média (nm)	Bandgap (eV)	Média do Índice de refração
	Com Transmitância	Com Refletância			
3/200/SiO ₂	185	188	184	3,4	2,4
3,5/200/SiO ₂	168	169	168	3,4	2,5
3,5/200/SiO ₂ - N	220	n/a	220	3,4	2,3
4/200/SiO ₂	204	201	202	3,5	2,3
4/300/SiO ₂	332	326	329	3,5	2,4
6/200/SiO ₂	106	110	108	3,0	2,6
10/200/SiO ₂	88	88	88	3,1	2,3
3,5/30/SiO ₂	n/a	n/a	n/a	2,7	n/a
3,5/30/SiO ₂ - N	n/a	n/a	n/a	2,4	n/a
3,5/15/SiO ₂	n/a	n/a	n/a	2,9	n/a
3,5/7/SiO ₂	n/a	n/a	n/a	3,0	n/a

Os valores de α foram obtido a partir da equação simplificada proposta por Zanatta (2019) considerando as primeiras reflexões e que os filmes são homogêneos. Em seguida, com a relação de Tauc e Davis–Mott para filmes amorfos de *bandgap* indireto, foram plotados os gráfico de $\sqrt{\alpha h\nu} \times h\nu$ (Figura 26) e ao fazer a extrapolação de $\sqrt{\alpha h\nu} = 0$ se obtém um valor aproximado do *bandgap* dos filmes (VINOD et al., 2010).

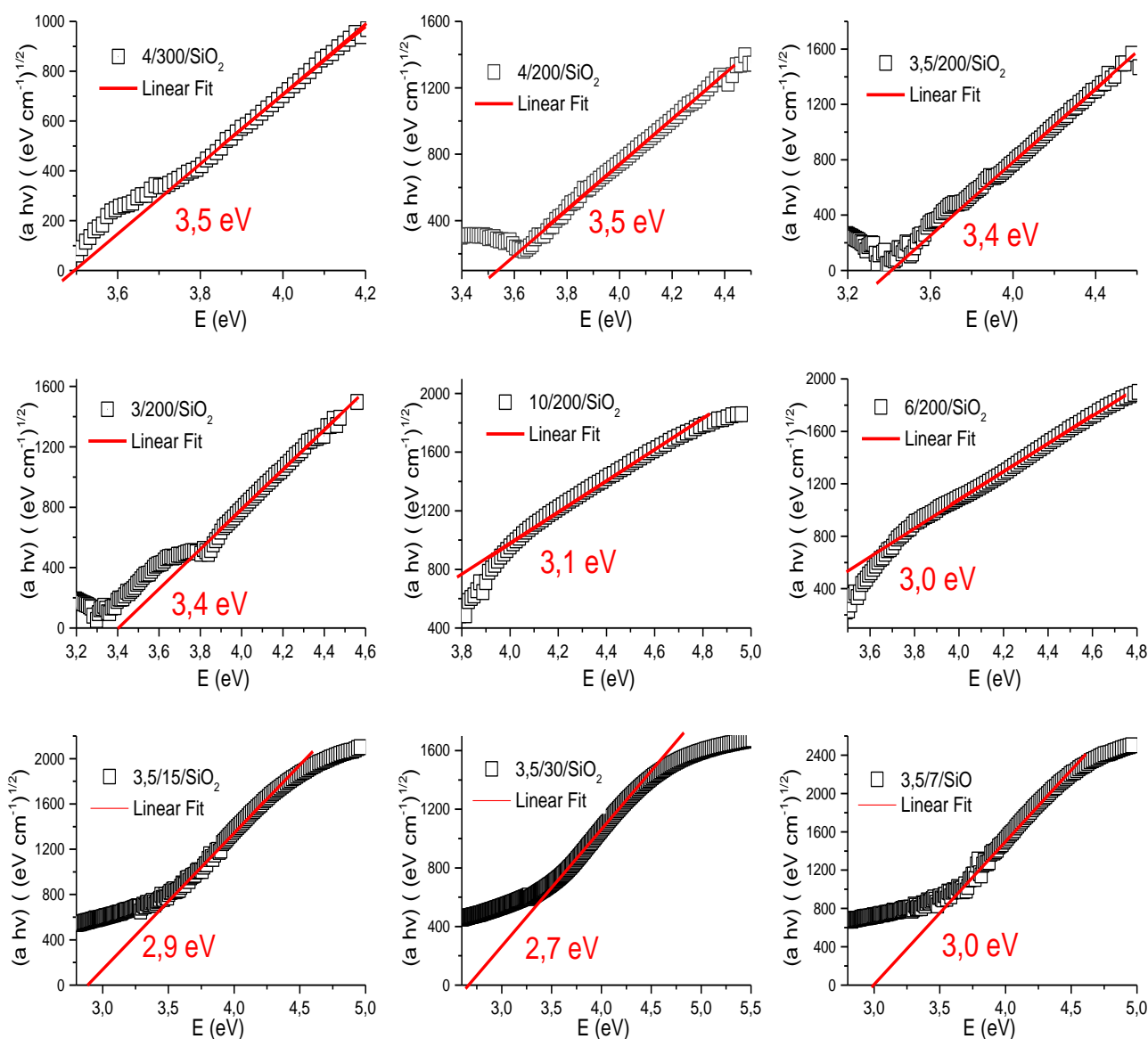


Figura 26: Plote de Tauc e Davis–Mott para o cálculo do *bandgap* ótico das amostras em substrato de SiO₂ crescidas em 3, 3,5, 4, 6 e 10 sccm de O₂.

Assim, verifica-se que os filmes crescidos entre 3 e 4 sccm possuem uma energia de *bandgap* próximo aos 3,5 eV encontrada na literatura para o Nb₂O₅. Já as amostras crescidas em fluxo maiores de 6 e 10 sccm tiveram uma queda na energia do *bandgap* próximo dos 3 eV, isso pode ser relacionado ao aumento de defeitos nos filmes causado pelo excesso de fluxo O₂ durante o crescimento. Os defeitos, por sua vez, criam regiões entre as bandas do Nb₂O₅ com menor energia. Assim, os elétrons nessas regiões precisam absorver fótons com menor energia para serem excitados

(FERNANDES et al., 2019b; PEREIRA et al., 2018; RANI et al., 2014). No entanto, isso também pode ser relacionado ao desvio nos cálculos da espessura. Pois, há uma dúvida maior em relação a espessura dos filmes de 6 e 10 sccm que será comentada a seguir, isso então afeta diretamente a estimativa do *bandgap*, pois a espessura é utilizada para o cálculo de α .

Com a Tabela 9, se verifica que os filmes crescidos sobre 3 e 3,5 sccm e a amostra 4/200/SiO₂ apresentam uma espessura semelhante, de aproximadamente 180, 170 e 200 nm respectivamente. Por outro lado, o filme mais espesso, e que por consequência exibe um número maior de franjas de interferência, é o 4/300/SiO₂ com cerca de 330 nm que foi crescido em um tempo 36 min. Já os filmes finos próximos aos 100 nm, foram depositados com 6 e 10 sccm e apresentaram menos padrões de interferência.

Vale destacar que para essas amostras, Figura 24, as poucas franjas de interferência estão dentro da região de mudança do índice de refração do Nb₂O₅. Isso dificulta o cálculo da espessura a partir dos espectros e o torna menos preciso, já que a posição destes picos e vales de interferência podem ser deslocados devido a absorção da luz pelo *bandgap*. Além disso, a técnica não é recomendada para determinar a espessura de filmes menores que 100 nm (CISNEROS, 1998). Outro ponto a realçar é sobre os fluxos elevados de O₂ que reduzem drasticamente a taxa de emissão dos átomos de nióbio durante a deposição. Isto dificulta a determinação da taxa com a microbalança de quartzo o que conseqüentemente interfere no cálculo do tempo de deposição para se obter a espessura desejada.

Neste contexto, é esperado que a taxa medida com a microbalança seja um pouco diferente da taxa da deposição. Três aspectos podem gerar essa mudança. O primeiro está relacionado a posição do alvo e do porta amostra. Esse é ligeiramente diferente da posição em que a microbalança é colocada para se estimar a taxa (DEPLA; MAHIEU, 2008). O segundo ponto remete a temperatura, pois o medidor de taxa deve ser refrigerado a temperatura ambiente, enquanto o porta amostra é aquecido durante a deposição. A temperatura modifica a aderência de átomos de O₂ e a interações entre as espécies ao se aproximar da superfície o que conseqüentemente gera mudanças na estrutura dos filmes e na probabilidade dos átomos aderirem a superfície (THORNTON, 1986). Terceiro ponto o sistema de aquecimento do substrato não é homogêneo. Ou seja, mudanças na posição do porta

amostra e do tamanho dos substratos pode alterar sua temperatura durante a deposição.

A seguir, a Figura 27, exibe um gráfico com os valores estimados dos índices de refração dos filmes (n) obtidos a partir dos máximos de interferência dos espectros de transmitância. É importante ressaltar que o valor de n do filme é essencial para estimar a espessura. Assim, se pode ver que os valores de n calculados se aproximam da índices de refração do Nb_2O_5 encontrado no banco de dados *Refractive Index* (POLYANSKIY, 2008).

Os pequenos desvios observados em alguns pontos podem ser causados devido a defeitos ou espalhamento da luz ao atingir a superfície que, de certa forma, pode conter algumas imperfeições. É por esse motivo também que se torna irrelevante estimar a espessura das amostras crescidas sobre os substratos lixado. Já que o método de Cisneros (1998) não considera a alteração da transmitância devido ao espalhamento provocado pela alta rugosidade da superfície.

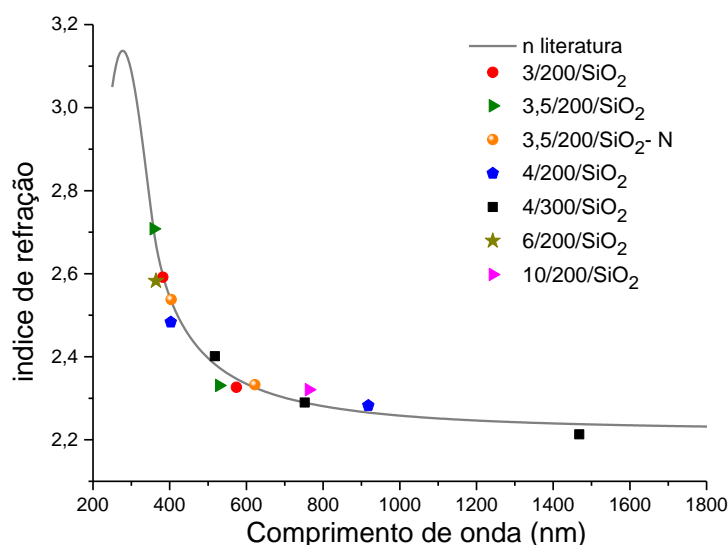


Figura 27: Comparação entre o índice de refração do Nb_2O_5 da literatura, linha contínua, (POLYANSKIY, 2008) e o calculado para cada amostra, pontos.

Portanto, os valores estimados do índice de refração e do *bandgap* ótico são indícios que as amostras possivelmente têm predominância de Nb_2O_5 , já que as demais estequiometrias estáveis dos óxidos de nióbio, como vimos são mais opacas e condutivas, ou seja, apresentam uma energia de *bandgap* menor. O Nb_2O por

exemplo apresenta um *bandgap* baixo de 0,7eV enquanto o NbO é considerado um condutor com coloração escura. Por outro lado, através dos espectros de transmitância e refletância e das imagens das amostras crescidas sobre substrato de FTO, Figura 28, é possível considerar que os filmes depositados são transparentes no visível, outro indício que amostras podem não ter sofrido drásticas alterações de estequiometria nestas atmosferas de O₂ (FERNANDES et al., 2019b; HOSSAIN et al., 2019).



Figura 28: Foto dos filmes de Nb₂O₅ crescidos sobre FTO.

5.4 Fotocatálise

5.4.1 Degradação do Corante

A seguir, a Figura 29 (a) contém as medidas de absorvância da solução de azul de metileno do reator sem o fotocatalisador em diferentes tempos de exposição. Assim, foi coletado espectros da solução aquosa em 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos de exposição a luz UV. Os demais gráficos da Figura 29 são os espectros de absorvância das alíquotas dos reatores contendo as amostras de aproximadamente 88 nm crescidas com 10 sccm de O₂. Sendo a Figura 29 (b) os espectros de degradação do filme de Nb₂O₅ em substrato de FTO, (c) em SiO₂ e (d) Si. Essas amostras foram selecionadas para essa análise pois apresentam áreas semelhantes.

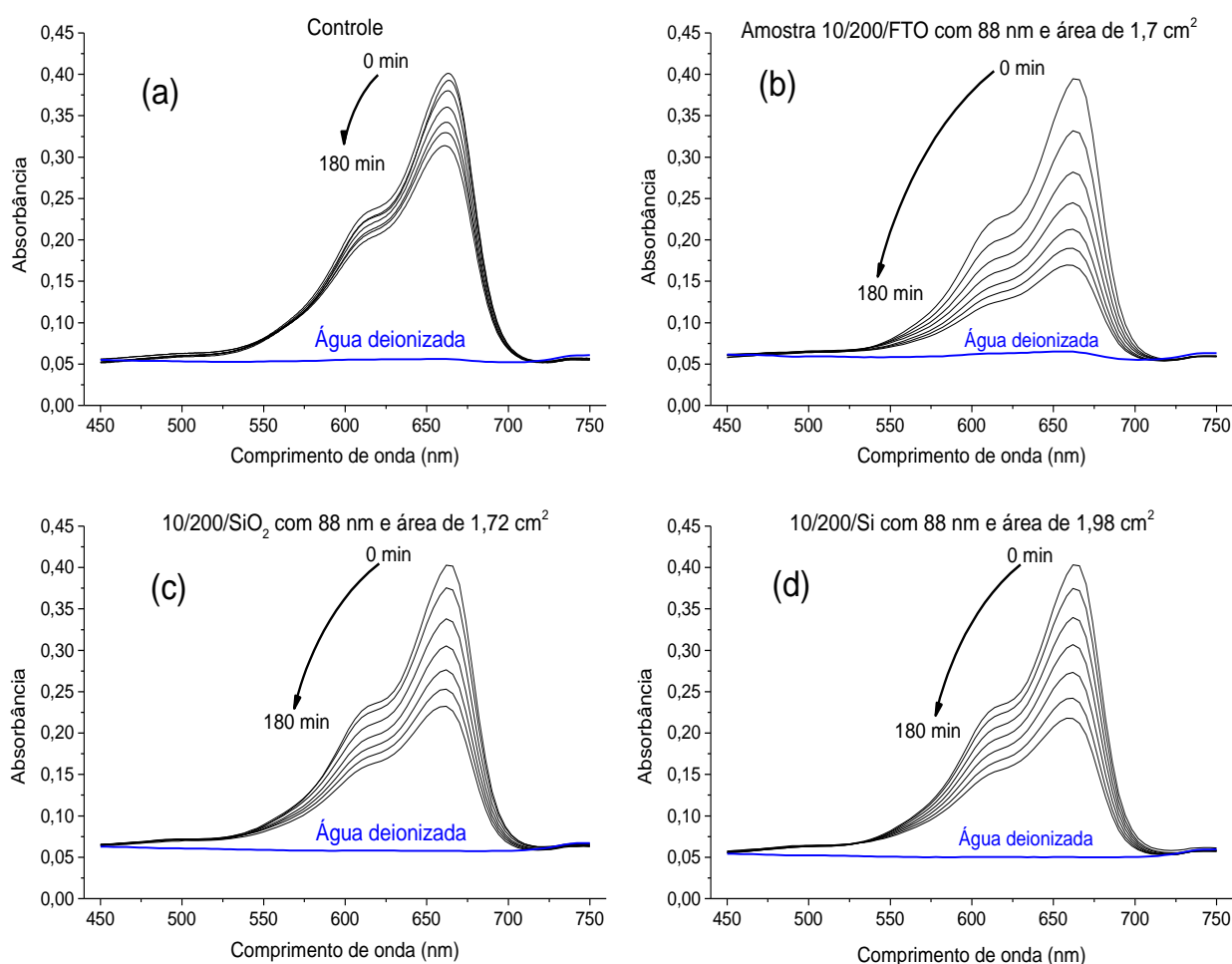


Figura 29: Espectros de absorvâncias das soluções coletados em intervalos de 30 min em teste de fotocatalise dos reatores (a) sem fotocatalisador (b) com amostras 10/200/FTO de 1,7 cm² de área (c) 10/200/SiO₂ com 1,72 cm² e (d) 10/200/Si com 1,98 cm²

Observando a redução dos picos de absorção do azul de metileno na Figura 29 (a), fica evidente que mesmo sem haver um catalisador dentro do reator a concentração do corante cai com o tempo indicando que há fotodegradação do corante. Esse efeito pode indicar que está ocorrendo degradação através do processo de fotólise da água, (PETER et al., 2017) e fotólise do corante (SOLTANI; ENTEZARI, 2013; WEN et al., 2020).

Para que as reações com os radicais foto-gerados sejam possíveis é necessário que as moléculas do corante hidratadas sofram desidratação. Assim, na fotólise da água, ocorre a quebra do filme de hidratação uma vez que os fótons com energia mínima (~2,76 eV), emitidos pela luz UV ao interagir com a água produzem radicais como OH • que atacam as moléculas do corante (PETER et al., 2017).

Após a desidratação é possível que ocorra o processo de fotólise do corante, uma vez que a solução de azul de metileno absorve no comprimento de onda emitido pela lâmpada UV (ESCALIANTE, 2022, p. 55). Os fótons, ao interagirem com a solução podem produzir, por exemplo radicais hidroxilas e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com alto poder oxidante que reagem com as demais moléculas do corante azul de metileno proporcionando sua degradação. Assim, os prováveis esquemas de reações do processo de fotólise do azul de metileno são (ESCALIANTE, 2022; TAYADE; NATARAJAN; BAJAJ, 2009):



Logo, esta solução quando irradiada pode gerar radicais hidroxila altamente reativos que são formados através da redução monoelétrica do corante⁺ com íon hidroxila (10) (11) (SOLTANI; ENTEZARI, 2013). Em seguida, os radicais hidroxilas podem reagir uns com os outros e proporcionar a formação do H₂O₂ (12), espécie altamente oxidante que favorece a degradação. Além disso, o O₂ pode reagir com radicais do azul de metileno e formar o O₂^{•-} (13) espécie intermediária importante para promover a degradação (CONTINEANU et al., 2009; SOLTANI; ENTEZARI, 2013; TAYADE; NATARAJAN; BAJAJ, 2009).

Dando continuidade, ao observar os espectros dos reatores contendo as amostras se constata que a velocidade da degradação do azul de metileno é maior, quando relacionamos ao reator sem catalisador em 180 min de exposição. De modo geral vemos que a amostras em substrato de FTO, Figura 29 (b) proporciona a maior deterioração do corante, em comparação aos catalisadores sobre SiO₂ e Si, Figura 29 (c) e (d) com degradação menor. Portanto, é provável que os filmes de óxido de nióbio crescidos no sistema da *Sputtering* apresentam propriedades fotocatalíticas relevantes, já que há uma queda cerca de duas vezes maior na absorção do azul de metileno com a presença dos filmes quando comparado aos efeitos de fotólise.

Na fotocatalise a luz UV excita o Nb₂O₅, gerando os portadores, elétrons na banda de condução (BC) e buracos na banda de valência (BV), deixando a superfície

do filme carregada. Estando a solução adsorvido no filme ocorre interação dos elétrons e buracos com as moléculas do corante. Neste contexto entende-se que a degradação do corante é maior por fotocatalise do que por fotólise devido a afinidade eletrostática entre moléculas do azul de metileno com a superfície do fotocatalisador. Além disso, há a oxidação mais intensa do corante provocado pelos buracos induzidos por UV no Nb_2O_5 (PETER et al., 2017). Os buracos na BV oxidam grupos hidroxila e água, formando radicais hidroxila e peróxido, induzindo uma desestabilização do equilíbrio eletrônico na molécula. A combinação da molécula de oxigênio e dos radicais peróxido propiciam a oxidação do azul de metileno até a formação final de dióxido de carbono, nitrato, sulfato, prótons e água (PETER et al., 2017; SOLTANI; ENTEZARI, 2013).

Entretanto, é preciso considerar que o uso de corantes para avaliar a fotocatalise é um problema. Uma vez, que diversos corantes, ao serem fotoexcitados, podem injetar elétrons na banda de condução do semicondutor. (BARBERO; VIONE, 2016). Essa propriedade é muito explorada nas células solares sensibilizadas por corantes. Onde os corantes são usados juntamente com um fotocatalisador que geralmente é um óxido semicondutor. Neste caso os fótons acabam sendo absorvidos pela solução e não pelo filme (ALI et al., 2023). Ao avaliar o espectro de absorção do azul de metileno observa-se o pico principal próximo aos 660 nm localizar fora da faixa de emissão da lâmpada UV. No entanto, há dois picos de menor absorção que estão dentro da região de emissão da lâmpada ($\lambda < 254 \text{ nm}$), indicando, assim, que pode existir uma sensibilização direta do corante pelo UV. (ESCALIANTE, 2022). Dessa forma, é provável que no reator que contém o fotocatalisador a degradação pode ocorrer devido a combinação dos efeitos de fototólise, da fotocatalise e pela sensibilização direta do corante (BARBERO; VIONE, 2016).

A seguir, para avaliar a degradação percentual foi construído o gráfico como da Figura 30, contendo o tempo de exposição em função da degradação percentual pela área. Lembrando que a degradação percentual é estimada através dos máximos de absorção do azul de metileno (próximo dos 660 nm) com a equação (9) e posteriormente dividido pela área da superfície das amostras. Sendo de $1,7 \text{ cm}^2$ para amostra em FTO, $1,72 \text{ cm}^2$ para a SiO_2 e $1,98 \text{ cm}^2$ para o Si.

Para comparação, também foi incluído os resultados observados em amostras de TiO_2 depositadas em substratos de SiO_2 e Si, em tempos de exposição de 90 e

180 min. Cujas áreas efetivas são de 1,70 e 2,07 cm² respectivamente. Isto é relevante pois o TiO₂ é um material muito comum para aplicação como fotocatalisador (ÂNGELO et al., 2016), e foi muito explorado em trabalhos anteriores do grupo para teste de estabilidade deste sistema de fotocatalise. As amostras de TiO₂ também foram depositadas por *Sputtering* e apresentam cerca de 150 nm de espessura e *bandgap* de 3,25 eV. (ESCALIANTE; ROCHA; SILVA, 2021).

Nas medidas sem o catalisador o percentual de degradação é dividido pela média das áreas das amostras que se deseja comparar. Neste caso a área média das três amostras de Nb₂O₅ é de 1,8 cm². Esse método de tratamento dos dados é importante para minimizar erros que podem surgir devido a área de algumas amostras serem distintas. Além disso, como reatores são cilíndricos e as amostras quadradas e retangulares sempre haverá regiões do reator que não serão recobertas pelo fotocatalisador. Por isso, para que seja possível uma comparação direta, o percentual das medidas de controle (reator sem o fotocatalisador) deve ser dividido pela área média ocupada pelas amostras.

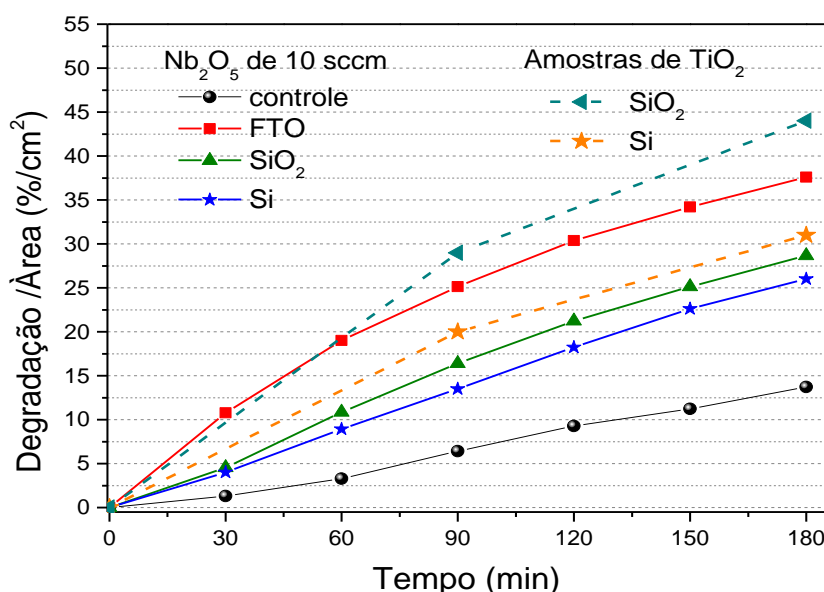


Figura 30: Resultado da degradação percentual (%/cm²) após 180 min de exposição a luz UV (a) das amostras de Nb₂O₅ com 88 nm em comparação com as amostras de TiO₂ com 150 nm e a solução controle

Com o gráfico da Figura 30 é possível notar que, entre as amostras de Nb₂O₅, a melhor resposta fotocatalítica foi encontrada no filme depositado em substrato de

FTO com uma degradação de 39% após 180 min. Já o Nb_2O_5 crescido em SiO_2 propiciaram uma degradação de 28% enquanto a amostra em Si ficou próxima dos 26%. A princípio um dos fatores que pode gerar essas diferenças na fotocatalise entre os substratos pode estar ligada a rugosidade da superfície dos filmes. Assim, como vimos, em média, os filmes mantem o rms dos substratos e que amostras sobre FTO possivelmente podem apresentar um rms ligeiramente maior, já o SiO_2 e Si contém uma rugosidade semelhante. Portanto, esse mesmo padrão de comportamento é observado na resposta fotocatalítica. Essa hipótese é possível, pois se a superfície apresenta uma rugosidade maior, logo mais moléculas do corante podem adsorver sobre ela para posteriormente serem degradadas.

No gráfico observa-se também que TiO_2 em substrato de Si (que apresenta predominância da fase rutilo) teve uma eficiência semelhante aos filmes de Nb_2O_5 em Si, e em SiO_2 com uma degradação de 31% após a 180 min. Por outro lado, o TiO_2 em SiO_2 com mistura de fase (anatase e rutilo) aparenta ser mais eficiente que o Nb_2O_5 em FTO, ficando próximo dos 44% após os 180 min de exposição.

Agora quando não há amostra no reator, processo relacionado fotólise da água e do corante, se obteve uma degradação de apenas 14% após os 180 min. Para esclarecer essa ideia, também se realizou testes fotocatalíticos apenas com os substratos nos reatores, ou seja, sem a presença dos filmes de Nb_2O_5 (Figura 31).

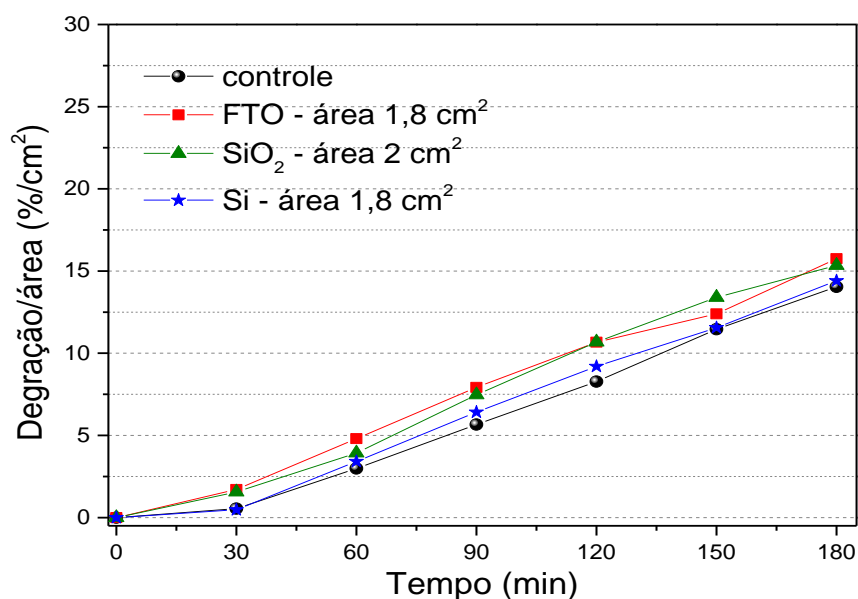


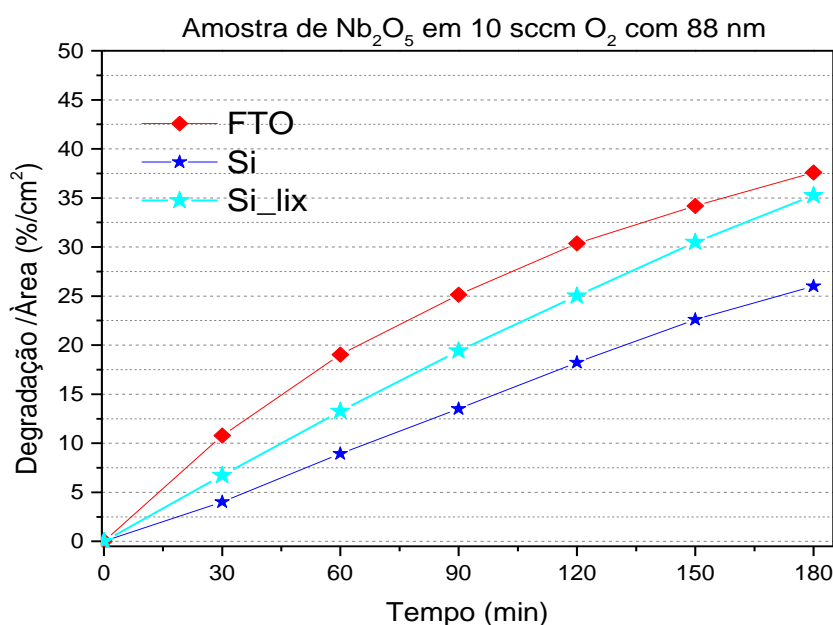
Figura 31: Degradação do azul de metileno em porcentagem por área (%/cm²) para os reatores contendo a solução controle e os substratos de FTO, SiO_2 e Si

Com a Figura 31 é possível notar que os substratos sozinhos também não são capazes de promover a degradação do azul de metileno por fotocatalise (ESCALIANTE, 2022, p. 60). Uma vez que o percentual degradado permanece entre 14% e 16%, próximo da medida controle.

5.4.2 Influência da rugosidade do substrato em filmes espessos

A primeira hipótese que pode explicar a melhor eficiência dos filmes crescidos sobre o FTO nos remete as suas rugosidades aparentemente serem maior que o Si e a SiO₂, como já mencionado na análise do gráfico anterior. Assim, para verificar se isso seria relevante optou-se por crescer filmes de Nb₂O₅ em substrato Si e SiO₂, que passou por tratamento mecânico com uma lixa de granulação de 1200. Se constatou, com os resultados da microscopia confocal e AFM que o tratamento mecânico do substrato antes da deposição proporcionou um aumento considerável na rugosidade dos filmes de Nb₂O₅ em relação àqueles sobre o substrato de Si e SiO₂ sem tratamento.

Logo, a Figura 32 mostra o percentual degradado, após os 180 min de exposição a luz UV, obtidos pelos filmes de Nb₂O₅ crescidas em 10 sccm de O₂. Com espessura estimada em 88 nm nos substratos de FTO, Si e Si_lix com área de 1,7, 1,98 e 1,54 cm² respectivamente.



9

Figura 32: Resultado da degradação percentual (%/cm²) após 180 min de exposição a luz UV das amostras crescidas com 10 sccm de O₂ nos substratos de FTO, Si e Si_lix.

Através do gráfico de Figura 32, é possível notar que o aumento da rugosidade do substrato produziu um aumento na resposta fotocatalítica. O filme depositado em Si apresentou uma degradação de 26% após os 180 min de exposição, enquanto o substrato lixado Si_lix degradou 35%, portanto a elevação da rugosidade, neste caso, provocou um aumento de 9% na descoloração do corante. Ultrapassando também a eficiência observada no TiO₂ em Si comum de 31% presente na Figura 31 e ficando próximo do filme crescido sobre o FTO com degradação de 39%.

A seguir, a Figura 33 contém os percentuais de degradação obtidos com as amostras de 3,5 sscm, da segunda deposição (KL727), com espessura estimada de 220 nm nos substratos de FTO, SiO₂, Si, SiO₂_lix e Si_lix, com áreas de 1,9, 1,7, 1,8, 1,4 e 1,5 cm², respectivamente. Onde observa-se novamente que o tratamento mecânico pode ter influenciado na eficiência de degradação das amostras.

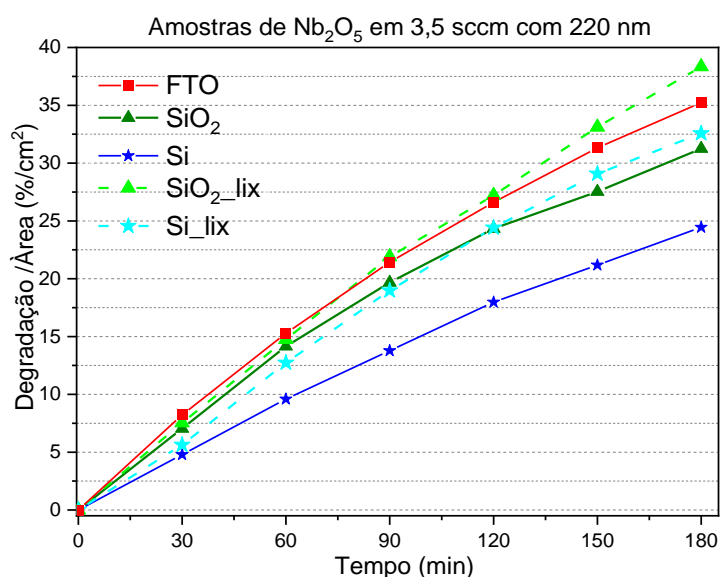


Figura 33: Resultados da degradação percentual (%/cm²) após 180 min de exposição das amostras do segundo conjunto em 3,5 sccm de O₂ com e espessura estimada de 220 nm nos substratos de FTO, SiO₂, Si, Si_lix e SiO₂_lix.

Averigua-se que a amostra em Si sem tratamento apresenta uma degradação de 25%, enquanto o filme que foi depositado no substrato submetido ao tratamento mecânico (Si_lix) degradou cerca de 33% da solução corante. Verifica-se também que amostra crescido em SiO₂ degradou cerca de 31%, já o filme depositado em SiO₂_lix demonstrou uma degradação de 38%, ultrapassando a amostra crescida em FTO, cuja degradação foi de 35%. Portanto, é provável que o tratamento mecânico promoveu

um aumento de 8% na degradação dos filmes em Si e de 7% na amostra em SiO₂. Neste contexto há dois aspectos presentes na literatura que podem explicar esses resultados.

Primeiro: a superfície mais rugosa eleva a área efetiva do fotocatalisador, portanto mais moléculas do corante podem aderir na superfície para realizar a degradação (LEE et al., 2015; ZYWITZKI et al., 2008). Essa ideia é utilizada por Zeman e Takabayashi (2003) para enfatizar que a amostra de TiO₂ na fase anatase são mais rugosas que a rutilo e por isso, apresenta melhor eficiência fotocatalítica. Segundo: Hosseini et al. (2022) relatam que nanopartículas de TiO₂ depositados por sol-gel em superfície rugosa sofrem uma redução no tamanho médio dos aglomerados atômicos. Nesse sentido é possível que os substratos com maior rugosidade possuam obstáculos que atrapalham a união e a formação dos aglomerados de átomos durante a deposição. Assim, sítios menores se desenvolvem, espalhados pela superfícies, consequentemente há mais sítios ativos para promover as trocas de carga e realizar a fotocatalise (HOSSEINI et al., 2022).

Apesar dos pontos ressaltados aqui, se averigua que mesmo as amostras em Si_lix de 10 sccm e 3,5 sccm (com cerca de 40 nm de rms) possuindo um rms maior que os filmes em Si (rms de 2 nm) e duas vezes maior que o FTO (com cerca de 20 nm de rms), isso não foi suficiente para se obter uma alta melhora na fotocatalise. Ou seja, uma mudança elevada na rugosidade provocou uma pequena melhora na eficiência do fotocatalisador. Por outro lado, o substrato de SiO₂_lix (31 nm de rms) apresentou uma degradação superior ao FTO. Portanto, não há como definir se há uma relação direta entre a rugosidade da superfície do filme e sua capacidade fotocatalítica. Este tema parece ainda gerar dúvidas e contradições entre alguns autores.

Contradizendo as suposição, por exemplo, Takeda et al. (2001) revela que não há relação entre o desempenho fotocatalítico e a rugosidade superficial dos filmes depositados por *Sputtering*, uma vez que a rugosidade da superfície não é um fator importante que governa o desempenho fotocatalítico. Os autores sugerem que o ponto chave para melhorar o desempenho dos fotocatalisadores envolve na verdade o controle do oxigênio durante a deposição, já que esse fator está diretamente associado às vacâncias de oxigênio do filme. Em contraste, Eufinger et al (2006) relatam que não há uma correlação clara entre os tamanhos estimados dos

aglomerados de átomos e a atividade fotocatalítica para filmes depositados em *Sputtering*. Zywitzki et al (2008), também refutam essa ideia, pois apontam que grãos menores podem levar à redução da atividade fotocatalítica, devido ao menor tempo de vida dos portadores, uma vez que os contornos de grão são potenciais centros de recombinação para os pares elétron-buraco.

Portanto, a ideia de Zywitzki et al. (2008) pode ajudar a explicar porque a rugosidade não gerou uma melhora elevada na atividade fotocatalítica com os substratos rugosos de Si₃N₄, SiO₂ e FTO. Apesar da área efetiva da superfície áspera ser maior (para que mais moléculas da solução aquosa adsorvam) os aglomerados de átomos de Nb₂O₅ podem ser menores, portanto, geram pares elétron-buraco com menor tempo de vida. Assim, é possível que esses dois efeitos atuem e contrabalançam a eficiência do filme ao degradar o corante.

Como dito, o Si₃N₄ não superou a eficiência do FTO. Logo, isso pode sugerir que exista algum outro atributo do FTO gerando influência no processo de fotocatalise. A principal característica deste substrato, que o destaca em relação aos demais, é a baixa resistividade, semelhante a materiais condutores. Neste contexto há trabalhos que empregam o Nb₂O₅ sobre FTO em células solares, para facilitar o transporte de elétrons (FERNANDES et al., 2016; SHEN et al., 2018; WANG et al., 2019b). Para a fotocatalise é entendido que na interface entre um semicondutor e uma nano partícula de metal os elétrons, ao serem excitados, migram para o condutor e ficam aprisionados (RAJENDRA C.; LEE, 2015). Dessa forma os elétrons gerados próximo da interface Nb₂O₅/FTO podem se mover para o substrato e ficarem aprisionados e conseqüentemente eleva o tempo de vida dos portadores de carga, o que resultaria em um melhor desempenho fotocatalítico.

No entanto, é claro que tal efeito em filmes mais espessos deve proporcionar uma interferência muito menor quando comparado a nanoestruturas, como nanotubos (YANG et al., 2013), já que os portadores têm maior dificuldade para se mover na estrutura espessa dos filmes. Isso porque as cargas têm maior probabilidade de se recombinarem dentro do filme do que interagir com o substrato e serem aprisionadas.

Diversas técnicas como, as rotas químicas sol-gel, tratamentos térmicos, aumento da espessura, nanofios, nanotubos (DI MAURO et al., 2017; LV et al., 2011; MALENGREAUX et al., 2014), são usadas com o intuito de elevar a rugosidade dos catalisadores, mas através de um método mecânico simples foi possível obter um

efeito semelhante. Porém o principal problema dessa técnica é padronizá-la, uma vez que ao lixar a superfície fatores como a granulação da lixa, pressão, movimento podem produzir padrões de ranhuras e rugosidade muito diferentes no substrato. Além disso o tamanho dos grãos da lixa com mesma granulação pode variar bastante.

5.4.3 Influência da espessura em filmes mais espessos

A Figura 34 contém três gráficos com escalas idênticas que buscam comparar a fotodegradação em filmes mais espessos, por isso foi utilizado as amostras crescidas em 4 sccm com espessuras estimadas em 202 nm e 330 nm.

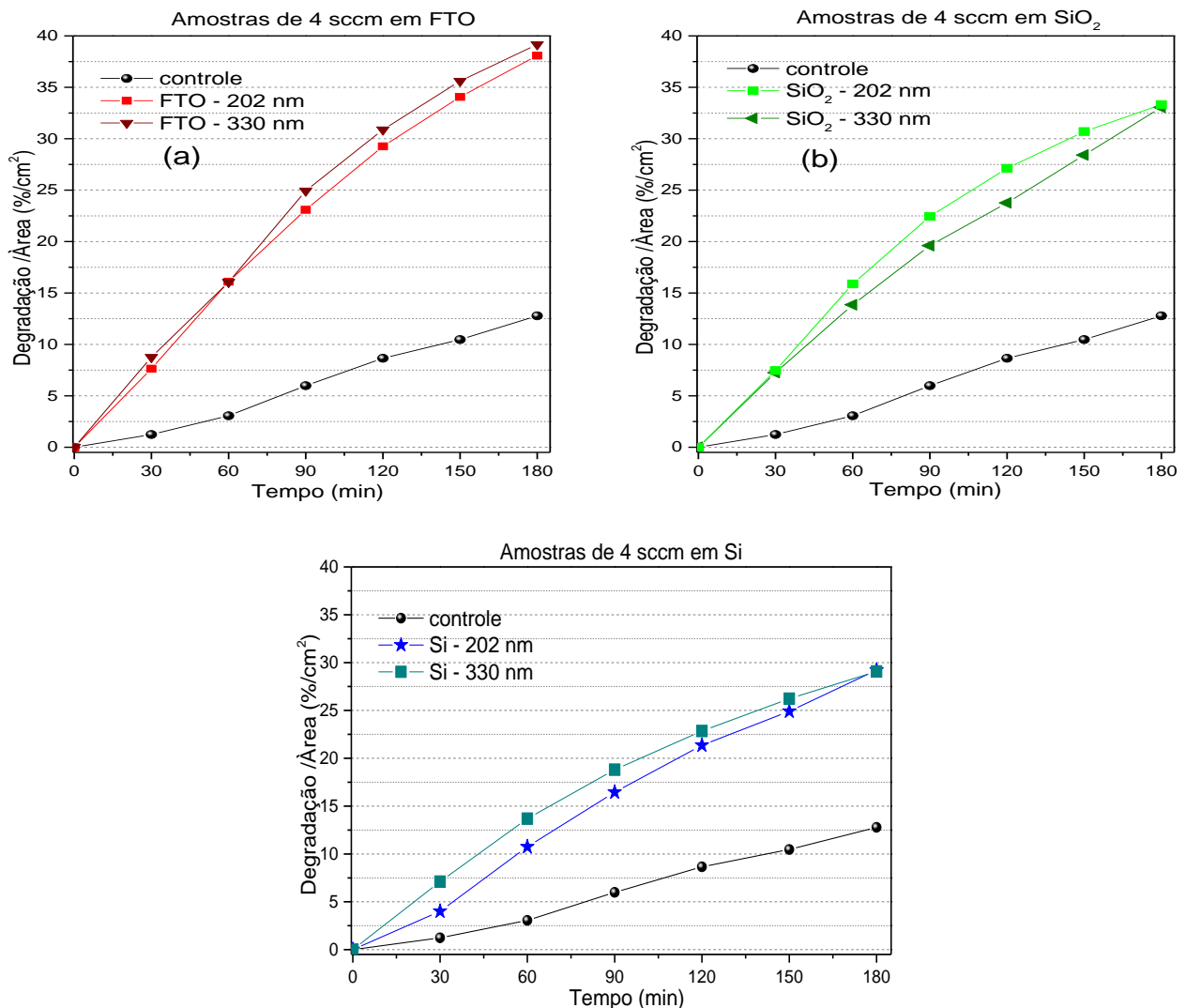


Figura 34: Degradação percentual (%/cm²) após 180 min de exposição dos filmes crescidas com 4 sccm com espessura de 202 e 330 nm nos substratos de (a) FTO, (b) SiO₂ e (c) Si

Estas amostras foram crescidas em duas deposições com condições semelhantes onde apenas o tempo foi alterado para se conseguir espessuras diferentes. Assim, nota-se que a variação da espessura de 330 para 202 nm não provocou alteração nas propriedades fotocatalíticas. Com isso, as amostras sobre FTO degradaram entre 38 e 39%, já em SiO₂ o percentual de ambas ficou próximo dos 33% e os Si se mantiveram em 29%.

Levando em conta que em testes de estabilidade recentes realizados neste sistema de fotocatalise com amostras de TiO₂ em substrato de Si, após 15 repetições se observou um desvio médio de $\pm 3\%$ no percentual de degradação. (ESCALIANTE; ROCHA; SILVA, 2021). Portanto a ausência de mudança com estas espessuras é esperada, pois o processo de fotocatalise ocorre principalmente através da interação do corante com as cargas geradas na superfície dos filmes. As cargas do interior da amostra precisam se deslocar com muita dificuldade para a superfície para proporcionar a degradação, já que as moléculas da solução corante não tendem a penetrar no filme (LI et al., 2021).

No entanto, deve-se destacar que dependo da técnica de crescimento da amostra na tentativa de variar a espessura pode-se gerar modificações em sua fase cristalina, tamanho dos grãos e aumento da rugosidade, fatores que conseqüentemente vão interferir nas propriedades fotocatalíticas. Também há técnicas que utilizam amostras crescidas sobre substrato de quartzo e irradiam o UV com filme virado para baixo, neste caso os fótons penetram no substrato e geram os pares no interior dos filmes (ZHANG et al., 2009). Aspecto bastante distinto da técnica utilizada aqui, pois os substratos de Vidro/FTO e Si refletem boa parte do UV. Assim, filmes semelhantes com espessuras $\geq 100 \text{ nm}$ ou com $\sim 100 \text{ nm}$ quando irradiadas diretamente pela luz UV não devem gerar alterações nas propriedades fotocatalíticas ocasionados pela espessura (KÄÄRIÄINEN; KÄÄRIÄINEN; CAMERON, 2009; YU; ZHAO; ZHAO, 2002).

5.4.5 Influência da espessura em filmes finos e com alta rugosidade

Agora quando se utiliza filmes com espessuras $\leq 30 \text{ nm}$ alguns efeitos interessantes podem surgir associados a nanoestrutura, já que pode haver modificação na estrutura de bandas e em alguns casos os elétrons ou buracos podem interagir com substrato. Por isso, a Figura 35 (a) contém uma comparação entre as

amostras crescidas em 3,5 sccm com espessuras de 168 nm e 30 nm. Também para comparativo foi incluído alguns resultados observados com amostras de TiO_2 . Assim, gráfico da Figura 35 (b) contém a degradação percentual com 90 e 180 min de exposição a luz UV observada com fotocatalisadores de TiO_2 com 150 nm e 30 nm em substrato de Si e SiO_2 .

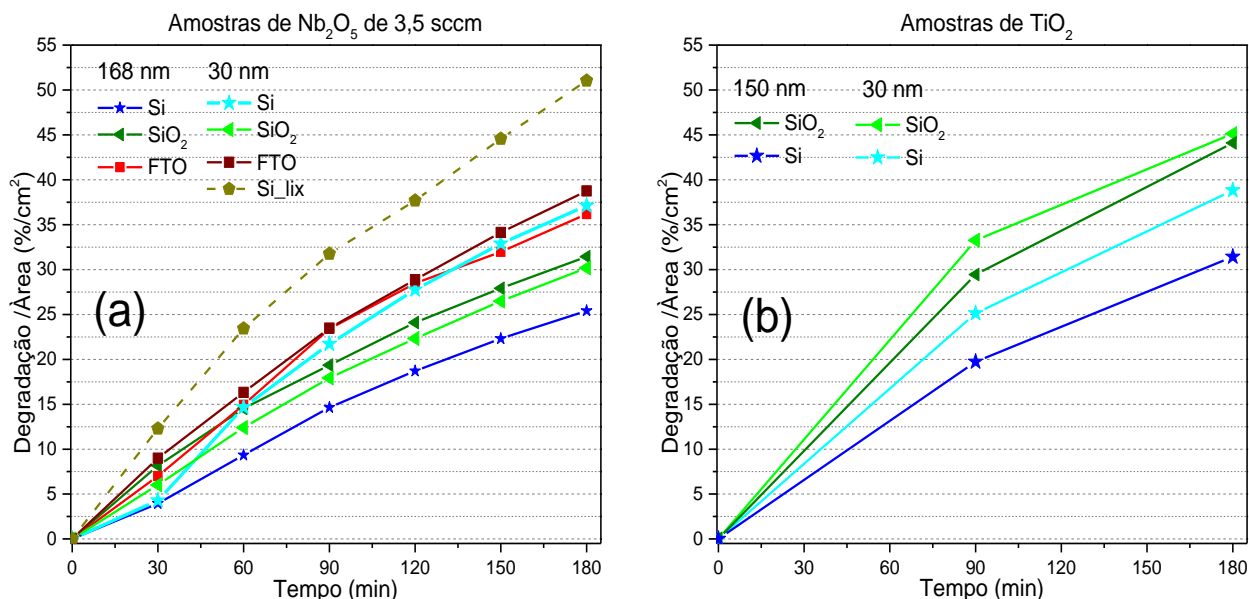


Figura 35: Degradação ($\%/ \text{cm}^2$) após 180 min dos filmes de (a) Nb_2O_5 crescidas com 3,5 sccm de 168 nm e 30 nm de espessura nos substratos de FTO, SiO_2 , Si e Si_lix e (b) amostras de TiO_2 com 150 e 30 nm sobre Si e SiO_2

É possível constatar, com as Figuras 35 que a redução da espessura do filme de Nb_2O_5 provocou um aumento da degradação do corante com as amostras depositadas em substratos de Si e FTO. Em SiO_2 , no entanto, não sofreu mudanças relevantes quando comparamos com amostra de 168 nm crescida em condições semelhantes. O mesmo é observado nas amostras de TiO_2 em SiO_2 , na Figura 35 (b), pois mesmo com a redução da espessura a degradação se manteve próxima dos 44% após os 180 min de exposição a luz UV. Já o Nb_2O_5 em FTO de 168 nm exibiu uma degradação de 36%, enquanto o filme de 30 nm degradou 39% após os 180 min de exposição, assim ficando dentro da margem de erro com um aumento de apenas 3%.

Isso é mais relevante nos filmes de Nb_2O_5 em Si, sendo que o filme de 168 nm exibe uma deterioração de 25%, já a amostra 30 nm ficou próxima dos FTOs, com 37%. Portanto, a redução da espessura no Si gerou uma elevação de 12% na

eficiência do catalisador. Fator semelhante é observado na Figura 35 (b), com as amostras de TiO₂ em Si, onde a redução da espessura de 150 nm para 30 nm pode elevar a degradação de 31% para 39%, aumento de aproximadamente 8%.

Também se pode verificar que o filme crescido no substrato de Si_lix proporcionou uma degradação de 51% ultrapassando assim a eficiência dos FTOs e das amostras de TiO₂. Até então essa amostra em substrato lixado demonstrou a melhor resposta fotocatalítica, possivelmente devido a combinação de duas características, pequena espessura e alta rugosidade. Logo, se comparamos o Si_lix de 30 nm com o filme crescido em Si_lix de 10 sccm com 88 nm, analisado anteriormente, com a Figura 32, se verifica um aumento de quase 20% da degradação.

Com o intuito de avaliar melhor este efeito foi realiza um segundo conjunto de deposições em 3,5 sccm (KL729), onde também foi incluído um substrato de SiO₂ que passou por tratamento mecânico. A Figura 36, exhibe os resultados de degradação obtidos com estas amostras com espessuras estimadas de 30 nm.

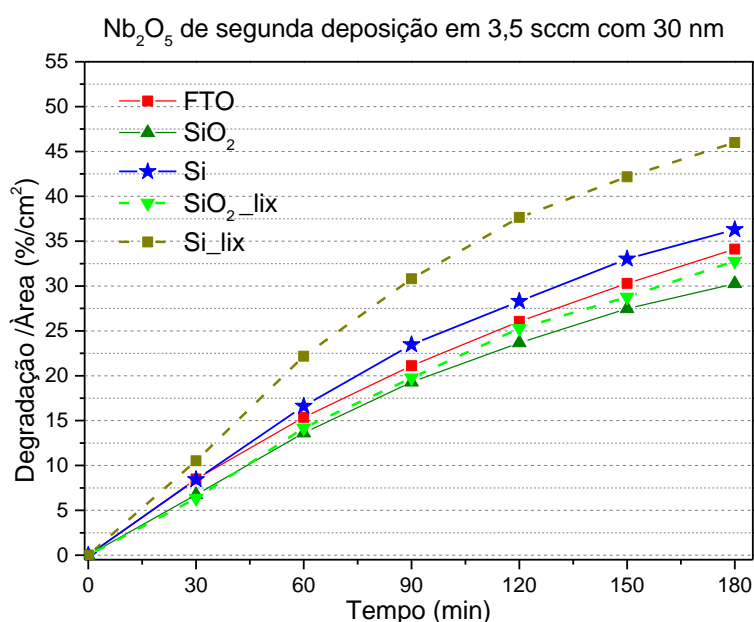


Figura 36: Degradação (%/cm²) após 180 min dos filmes de Nb₂O₅ do segundo conjunto de deposições com 3,5 sccm de O₂ e 30 nm de espessura nos substratos de FTO, SiO₂, Si, SiO₂_lix e Si_lix

Neste teste novamente observa-se que o filme crescido em substrato de Si_lix apresentou a melhor resposta fotocatalítica, com 45%. Em seguida há a amostra crescida em Si com 36%, com resultado semelhante ao filme da primeira deposição

avaliado no gráfico anterior (Figura 35 (a)). Percebe-se também que a alteração da rugosidade no substrato de SiO₂, neste caso, não gerou grandes mudanças em sua capacidade fotocatalítica. Uma vez que o filme em SiO₂_lix degradou 33% do corante, enquanto a amostra em SiO₂ permaneceu próxima dos 30%, com resultado semelhante ao filme da primeira deposição presente na Figura 35 (a). Além disso, nesta segunda deposição a redução da espessura do filme em FTO não promoveu um aumento considerável na degradação, também semelhante ao resultado observado anteriormente. Uma vez que o filme de 30 nm demonstrou uma degradação de 34% semelhante ao resultado da amostra de 220 nm, presente na Figura 33.

Podemos atribuir a melhora nas amostras finas em Si ao aumento do tempo de vida dos portadores (SALIM et al., 2020). Provavelmente gerado por uma junção entre as bandas do filme (Nb₂O₅) e do substrato (Si) (JI et al., 2018; SALIM; HALBOOS, 2019). Para compreender esta hipótese a Figura 37 contém os diagramas de banda destes dois semicondutores. Assim a BC do Nb₂O₅ está próxima dos -4,5 eV com *bandgap* de 3,4 eV (R.S. ABDELLATIF et al., 2020) e BC do Si em -3,9 eV com *bandgap* de 1,1 eV (BATZILL, 2011).

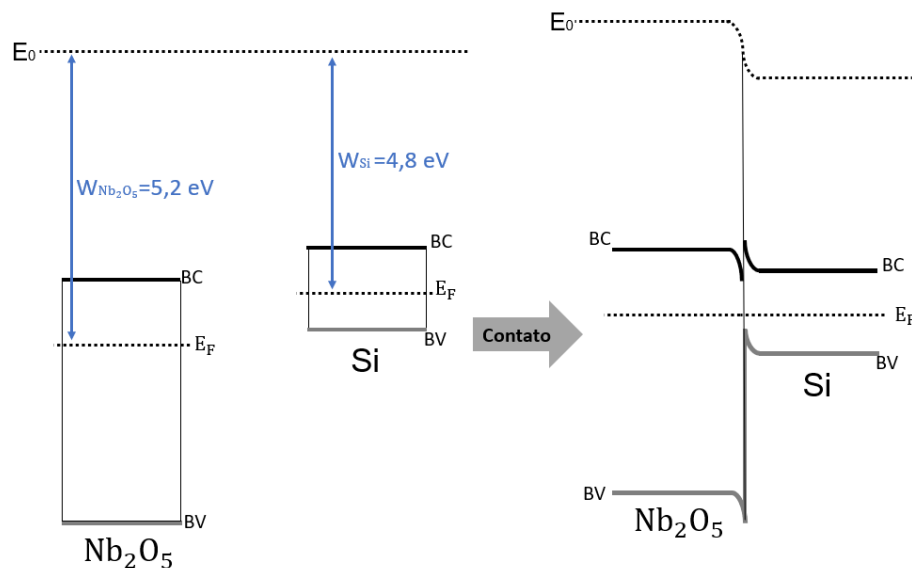


Figura 37: Ao lado esquerdo são diagramas de banda de energia do Nb₂O₅ e Si antes do contato. À direita, após o contato, ocorre flexão de banda na interface

A Figura 37 mostra uma possível reflexão das bandas presente no contato entre o Nb₂O₅ e Si, sendo E₀ o nível de vácuo e considerando as funções trabalho (W) de 5,2 eV para o Nb₂O₅ (HICKMOTT, 1966; ZHANG et al., 2019) e 4,8 eV para o

Si (BERTOCCHI et al., 2017; MICHAELSON, 1977). Isso é plausível já que o Nb_2O_5 é considerado um semiconductor naturalmente tipo n (SATHASIVAM et al., 2017; YU et al., 2013), enquanto que este Si comercial é um tipo p (BIOTAIN CRYSTAL, [s.d.]). Portanto, no substrato de Si e Si_{lix} a hipótese é que ocorra interações que se assemelham a uma heterojunções *staggered-gap* tipo 2 (RAJENDRA C.; LEE, 2015). A modificação de banda na interface da heterojunção do tipo II é provocada pela diferença de potencial químico entre os semicondutores que conseqüentemente induz um campo elétrico, fazendo os elétrons e buracos fotoexcitados se moverem com mais facilidade em direções opostas.

Na junção n-p observada aqui, após os portadores dos dois semicondutores absorverem fótons com energia maior ou igual aos seus respectivos *bandgaps*, os elétrons da BC do Nb_2O_5 migram para a BC do Si, abandonando os buracos na BV do Nb_2O_5 (LI; LI; ZHOU, 2020). Portanto, haverá maior probabilidade dos buracos que ficaram na BV do Nb_2O_5 para interagirem com o corante. Subseqüentemente, há uma separação eficiente dos pares elétron-buraco do Nb_2O_5 dificultando a recombinação (DI et al., 2019; LI et al., 2015; SHARMA; PUROHIT, 1974; WILSON, 1980). Dessa forma, também há uma redução no número de recombinação de cargas que pode manter os portadores por mais tempo interagindo com o corante resultando em uma melhora no desempenho dos fotocatalisadores. A Figura 38, contém um esquema simplificado dos fluxos de carga nessa heterojunção.

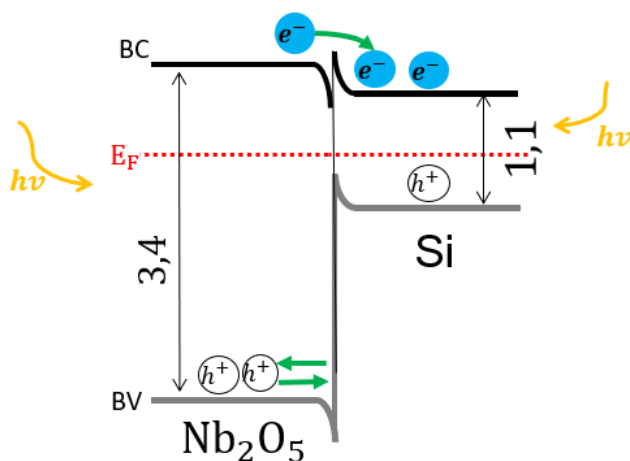


Figura 38: Esquema simplificado das estruturas de banda e direções de fluxo de carga na heterojunção Tipo II entre o Nb_2O_5 e o Si.

Também é difícil considerar que o FTO pode ter promovido algum efeito no movimento dos elétrons, já que o aumento observado na degradação se manteve dentro da margem de erro em ambos os casos. No entanto, há relatos literatura que em filmes de Nb₂O₅ com espessuras pequenas (~30 nm) os elétrons podem ser capturados e aprisionados pelo substrato. Liu et al. (2016), por exemplo observou uma melhoria na degradação da Rodamina B em nanofolhas de Nb₂O₅ crescidas em FTO. Já Ling et al. (2017), Guo et al. (2018), Fernandes, et al (2016; 2019b) e Nunes, et al (2019) relatam que Nb₂O₅ pode promover a transição dos elétrons para o FTO em células solares.

A provável interação das bandas no contato FTO/Nb₂O₅ presente nestes artigos está representada na Figura 39. Na interface do filme com FTO é possível ocorrer uma heterojunção condutor/semicondutor do tipo *Schottky* (SAHA et al., 2017), uma vez que o FTO costuma apresentar um nível de Fermi elevado que se localiza dentro da banda de condução, com função trabalho entre 4,5 e 4,2 eV (HEKMAT et al., 2020; SAHA et al., 2017).

É preciso realçar também que a eficiência da captura dos elétrons na junção *Schottky* depende principalmente da função trabalho do condutor e da afinidade eletrônica do semicondutor. Portanto, ao se utilizar um substrato metálico como Au, Pt, Pd ou Cu é possível que se obtenha uma melhora mais relevante na performance do catalisador. Já que há relatos na literatura de que nanopartículas de metal, com função de trabalho relativamente alta, podem ser mais eficientes no aprisionamento dos elétrons. (HOU; CRONIN, 2013; RAJENDRA C.; LEE, 2015; ZHANG et al., 2011).

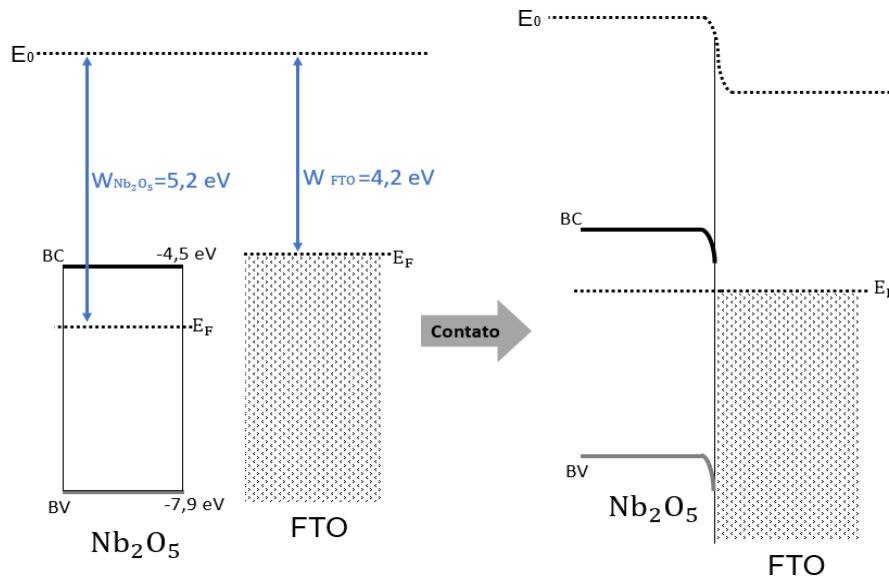


Figura 39: Ao lado esquerdo são diagramas de banda de energia do FTO e Nb₂O₅ antes do contato e a direita, formação da heterojunção e flexão das bandas, após o contato.

Portanto, de acordo com a teoria Schottky-Mott após o contato os elétrons do condutor (FTO), que possuem energia maior que os elétrons do Nb₂O₅, fluam para Nb₂O₅ até que o nível de Fermi dos dois lados coincida. Isso promove uma região de depleção nas bandas do Nb₂O₅, próximo da interface e conseqüentemente também induz um campo elétrico. A Figura 40 contém um esquema representando o fluxo de carga na interface Nb₂O₅/FTO.

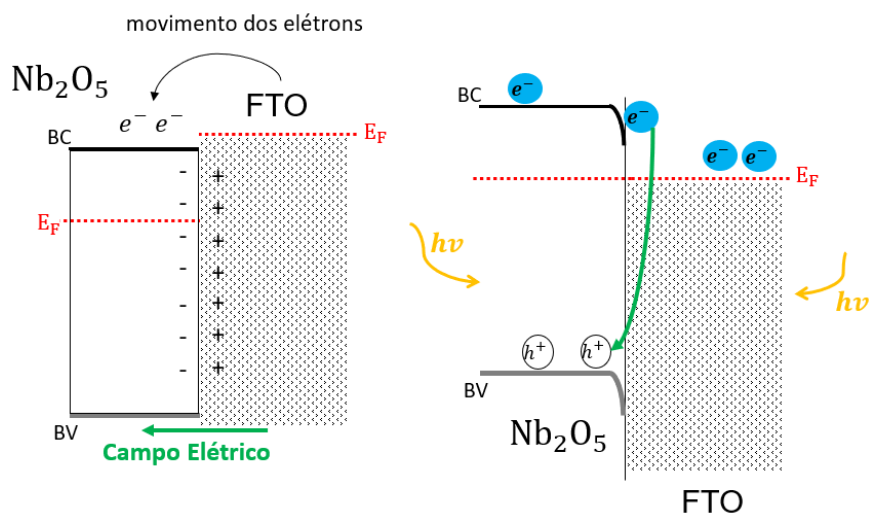


Figura 40: Esquema simplificado da flexão das bandas e provável deslocamento de cargas na interface Nb₂O₅/FTO

Ha vários trabalhos (BORUAH et al., 2019; GANGULY et al., 2015; SHINOHARA et al., 2017; ÜCKER et al., 2023) que indicam que o Nb₂O₅ aparentemente não possui uma posição de *bandgap* favorável para geração dos superóxidos. Em outras palavras, os elétrons gerados em sua BC não possuem energia potencial mínima de -0,03 V para quebrar as ligações de O₂ e formar os radicais O₂⁻ • Assim, o mecanismo de degradação do Nb₂O₅ é, possivelmente dependente da formação dos radicais hidroxila (DE MORAES et al., 2018). Isso pode ajudar a entender por que não se observou mudança nos filmes finos de FTO. Então como os elétrons possivelmente não possuem energia para interagir haverá um acúmulo de cargas nas bandas de condução dos dois materiais, por isso é provável que haja maior probabilidade dos elétrons recombinarem com os buracos na BV do Nb₂O₅ uma vez que também já existem muitos elétrons acumulados na BC do FTO. Esta ideia está representada no lado direito da Figura 40. Logo, neste caso a junção das bandas pode não ter ocasionado um efeito relevante na degradação do corante.

Diante dos resultados observados previamente aqui decidiu-se crescer filmes com espessuras ainda menores de 15 e 7 nm mantendo o fluxo de 3,5 sccm de O₂. Com isso, foi possível montar o gráfico da Figura 41 a fim de relacionar a porcentagem de degradação com espessura dos filmes. Assim, o gráfico apresenta no eixo das ordenadas o percentual de degradação pela área (%/cm²) após os 180 min de exposição ao UV das amostras de 3,5 sccm nos quatro tipos de substrato (FTO, SiO₂, Si e Si_{lix}). Já no eixo das abscissas estão as espessuras de cada amostra (168, 30, 15 e 7 nm).

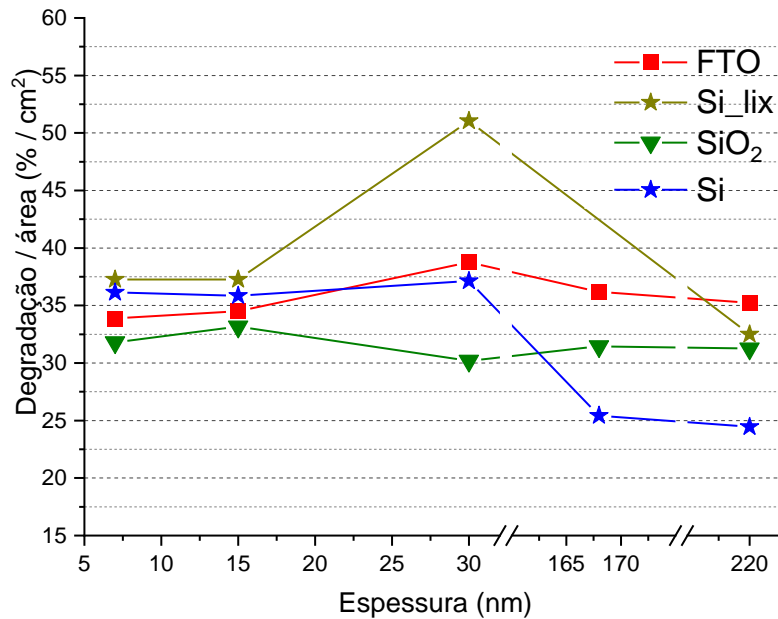


Figura 41: Degradação após 180 minutos de exposição das amostras crescidas em 3,5 sccm com espessuras de 220, 168, 30, 15 e 7 nm em Si, SiO₂, FTO e Si_lix

Averigua-se que os filmes crescidos em SiO₂ não tiveram mudança relevante na eficiência fotocatalítica com a variação da espessura dos filmes, ficando dentro da margem de erro, com degradação entre 33 e 30%. Como destacado anteriormente esse resultado é condizente com o elevando *bandgap* do SiO₂, próximo dos 9 eV, (FARES et al., 2019; HUANG; SIN; LAI, 2011) que irá impossibilitar que a lâmpada UV gere portadores no substrato, então é improvável que exista mudança na mobilidade dos portadores do filme para o substrato.

Diferente do Si, que possivelmente possibilita que os portadores sofram alteração em sua mobilidade e tempo de vida, já que há uma melhora na eficiência de 25% (220 e 168 nm) para cerca de 36% (30, 15, 7 nm) com a redução da espessura. Nos substratos mais rugosos Si_lix e FTO se observa uma tendência de queda na eficiência quando se diminui a espessura. A degradação 51% com Si_lix de 30 nm cai para para 37% com o filme de 15 e 7 nm. No FTO essa queda é menor 39% (30 nm) para 34% (15 e 7 nm) ficando próximo da margem de erro. Isso pode estar relacionado a dificuldade de mobilidade dos átomos durante a deposição na superfície rugosa (HOSSEINI et al., 2022).

Nesse contexto, é possível que nas deposições de 15 e 7 nm os aglomerados atômicos apenas se formem nos vales presentes na superfície, logo há menos sítios de Nb_2O_5 em contato com a solução corante para gerar os pares elétron-buraco. Já na superfície lisa do Si e SiO_2 , durante a deposição os átomos podem se difundir pela superfície com mais facilidade e os grãos se formam espalhados pela superfície. Por isso não é possível ver mudança na capacidade fotocatalítica nos filmes em Si com 30, 15 e 7 nm. Em outras palavras é possível que os átomos na superfície lisa do Si formem um filme mais homogêneo, quando comparados aos filmes em superfícies rugosas do Si_lis e FTO.

5.4.6 Influência do fluxo de O_2 usado no crescimento

Dando continuidade, a Figura 42 será empregada a fim de avaliar se o fluxo de O_2 usado durante o crescimento das amostras foi capaz de produzir alguma mudança relevante na atividade fotocatalítica. Para isso foi plotado um gráfico contendo no eixo das ordenadas apenas o valor da degradação percentual após os 180 min de contato com a luz UV e no eixo das abcissas o fluxo de O_2 utilizado no crescimento do filme. Assim, será avaliada a degradação máxima obtida com amostras crescidas em 3, 4, 6 e 10 sccm que possuem as espessuras estimadas em 184, 202, 108 e 88 nm respectivamente nos três substratos FTO, SiO_2 e Si.

Antes da análise é preciso comentar sobre as diferenças de espessuras entre estes filmes. Como dito essas variações na espessura ocorrem principalmente devido a taxa de deposição ser relativamente diferente da taxa mensurada ao se realizar testes com a microbalança de cristal de quartzo. Outro ponto a ser considerado são as mudanças nas condições de crescimento geradas devido ao excesso de O_2 na câmara que produz reduções bruscas na taxa de crescimento. Além disso, as variações de espessura nestes casos não promovem influências relevantes na fotocatalise, como foi destacado na análise anterior (5.4.3). Nestas amostras, com espessuras de $\sim 100 \text{ nm}$ o movimento das cargas da superfície (responsáveis pela fotocatalise) a probabilidade de transição dos portadores de carga para níveis de energia do substrato é muito pequena. Nessa situação os portadores gerados na superfície têm maior chance de interagir com espécies presente nas redes atômicas do filme e serem neutralizados.

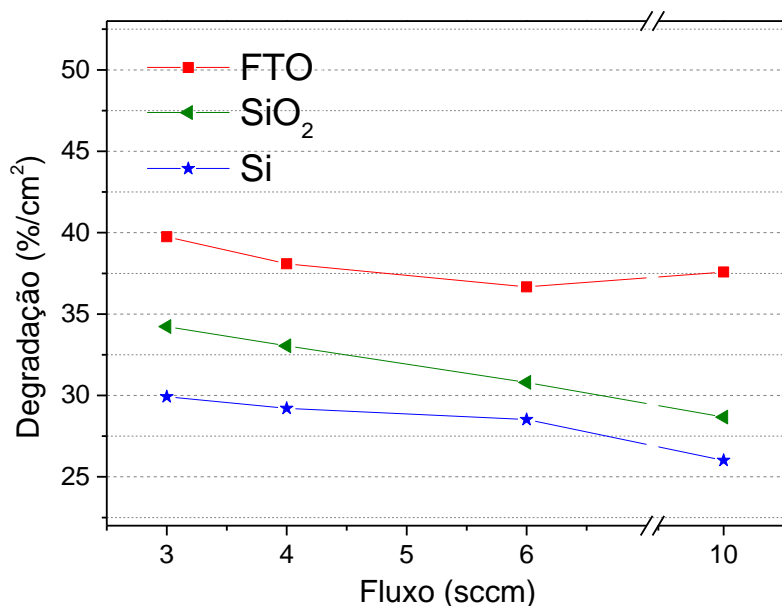


Figura 42: Degradação após 180 minutos de exposição das amostras crescidas nos fluxos de 3, 4, 6 e 10 sccm com espessuras de 184, 202, 108 e 88 nm respectivamente em substrato de Si, SiO₂ e FTO

A partir da Figura 42, nota-se que entre 3 e 10 sccm as modificações nos filmes que podem ser geradas pelo fluxo O₂ provavelmente são irrelevantes para proporcionar uma mudança na propriedade fotocatalítica do Nb₂O₅. Assim, observamos que os filmes crescidos sobre FTO degradaram entre 39% e 37% do corante após os 180 min de exposição. Em seguida temos as amostras crescidas em SiO₂ entre 34% e 30% e depois o Si entre 29% e 27%.

Para o FTO se obteve uma degradação de 38% na amostra de 4 sccm e 37% nos filmes em 6 sccm e 38% no de 10 sccm. Na SiO₂ a amostra de 4 sccm degradou cerca de 33%, já a de 6 sccm 31% e a de 10 sccm degradou 29%. Os filmes em Si crescidos em 4 e 6 sccm degradaram 29% do corante e a amostra de 10 sccm degradou 26%. Assim, as diferenças de porcentagem observada entre os substratos de Si e SiO₂, possivelmente estão dentro da margem de erro do sistema de $\pm 3\%/cm^2$ (ESCALIANTE; ROCHA; SILVA, 2021). Apesar dos filmes crescidos em 6 e 10 sccm exibirem um *bandgap* óptico aparentemente menor (próximo dos 3 eV), isso não afetou de forma relevante a propriedade de degradação das amostras.

Nesse sentido ainda, é possível relacionar a constância dos valores de degradação percentual com o regime de deposição dos filmes. Como visto, nas

medidas óticas, é provável que as amostras não tenham sofrido mudança de estequiometria, já que estão transparentes e com *bandgap* próximo dos 3,4 eV da literatura. Assim, se pode supor que já no fluxo de 3 sccm o alvo de Nb e os átomos ejetados estejam saturadores de O₂, ou seja, o O₂ presente na câmara é suficiente para se ligar aos átomos de Nb no substrato e ainda formar uma camada oxidada no alvo. Portanto, fluxos acima de 3 sccm estão no regime de deposição envenenado. Logo, esse é mais uma evidência que os filmes podem ser semelhantes, homogêneos com predominância da fase Nb₂O₅ (FERNANDES et al., 2019b, 2019a; HARSHA, 2005; HOSSAIN et al., 2019; VENKATARAJ et al., 2001).

É provável que ao crescer filmes em fluxos menores com 1,5, 1 ou 0,5 sccm se obtenha filmes mais metálicos com as estequiometrias de NbO ou Nb₂O, entretanto isso pode não ser vantajoso para a fotocatalise (FERNANDES et al., 2019a; HOSSAIN et al., 2019; VENKATARAJ et al., 2001). Pois, filmes mais metálicos possuem suas bandas de condução ocupadas ou precisam de menos energia para gerar os pares elétron buraco (no caso do Nb₂O 0,7eV). Dessa forma o potencial gerado por esses pares podem apresentar energia insuficiente para reagir com água, o superóxido ou a hidroxila e quebrar as ligações com o corante que apresentam potencial de oxidação e redução entre 3 eV (BATZILL, 2011; BLAKE et al., 1991). Assim, estes filmes podem apresentar uma degradação muito menor.

Com uso de fluxos entre 2,5, 2 ou 1,5 sccm pode existir uma região de transição entre os regimes envenenado e metálico, por isso há a possibilidade da formação de *clusters* na estrutura do filme em que há estequiometrias variadas com regiões mais metálicas de NbO ou NbO₂ e locais mais oxidados com predominância do Nb₂O₅ (BURACHAS et al., 2007; MAKSIMOV et al., 2012). Assim, nesses filmes com estruturas não homogêneas há uma maior probabilidade de que se criem defeitos que aprisionem os elétrons ou os buracos, dificultando que ocorra a recombinação dos pares e, conseqüentemente elevando a atividade fotocatalítica. Neste contexto no sistema de *Sputtering* há possibilidade de deposições de camadas mais metálicas de Nb produzindo amostras com camadas combinadas de NbO/NbO₂/Nb₂O₅ que podem ser realizadas através da interrupção e controle de O₂ no sistema durante o crescimento. Esta ideia foi empregada por Escalante (2022) em deposições de multicamadas de TiO₂/TiO_{2-x}/TiO₂.

6. CONCLUSÃO

Diante do estudo realizado é possível concluir que os filmes de Nb₂O₅ depositados em *Sputtering* reativo constitui-se uma alternativa para aplicações fotocatalíticas. Mas que ainda são necessários estudos para torná-lo equiparável aos filmes em TiO₂. Além disso, o uso de filmes finos tem sua vantagem em relação aos pós. Uma vez que a amostra pode ser removida com facilidade da solução aquosa, sem a necessidade de se realizar processos de separação, como filtração ou evaporação.

Com as medidas de microscopia confocal e AFM foi possível averiguar que os filmes de Nb₂O₅ tendem a manter a rugosidade dos substratos em que são depositados. Além disso, com o tratamento mecânico, foi possível elevar a rugosidade dos filmes em SiO₂ e Si. Através da caracterização ótica das amostras (transmitância e refletância) foi estimado a espessura, o *bandgap* ótico e índice de refração das amostras. Os resultados mostram que os filmes são transparentes no visível e mantem um *bandgap* entre 3 e 3,4 eV. Sendo assim um indicativo que as amostras tenham a predominância da fase Nb₂O₅.

Também foi possível verificar que tratamento mecânico realizado no substrato de Si e SiO₂ proporcionou um aumento na degradação do corante em comparação com filme em substratos polidos, sem tratamento. Com isso, o filme em Si_{lix} e SiO₂_{lix} provocaram uma degradação do corante que se aproximou do resultado obtido com os filmes em FTO. As hipóteses que podem explicar esse efeito envolvem: a superfície mais rugosa ter área efetiva maior em contato com o corante; e o filme crescido tenha sítios atômicos menores, devido a dificuldade de mobilidade dos átomos na superfície áspera, logo há um número maior de sítios ativos por unidade de área para gerar os portadores. Em contrapartida, há relatos na literatura que grãos menores devem gerar portadores com tempo de vida menor. Assim, é possível que as três perspectivas contrabalanceiem a eficiência do fotocatalisador, por isso mesmo o Si_{lix} tendo uma rugosidade 4x maior que o Si, não se observou um aumento proporcional na eficiência fotocatalítica.

O fotocatalisador com melhor eficiência (50 %/cm²) foi o Nb₂O₅ crescido com 3,5 sccm de O₂ e 30 nm de espessura no substrato de Si que sofreu tratamento mecânico (3,5/30/Si_{lix}). Esta amostra superou a eficiência dos filmes de 30 nm de TiO₂. Já a amostra com menor eficiência (25 %/cm²) foi a crescida em Si em 3,5 sccm

com 168 nm (3,5/200/Si). Assim, é possível que na 3,5/30/Si_lix ocorreu uma combinação de dois fatores: primeiro, a alta rugosidade e o aumento do efeito causado pela junção das bandas na interface ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si}$) dos semicondutores com *bandgaps* diferentes.

Também se observou que os diferentes fluxos de O_2 (entre 3 e 10 sccm) durante a deposição não modificou a eficiência fotocatalítica dos filmes. Esse resultado indica que as amostras possuem a mesma estequiometria. A hipótese é que todos os filmes foram crescidos no regime envenenado, no qual o alvo encontra-se recoberto predominantemente pela camada oxidada. Logo, a deposição por *Sputtering* com fluxo de O_2 acima dos 3 sccm possibilitou filmes de Nb_2O_5 com boa reprodutibilidade.

Para perspectivas futuras é necessário realizar caracterizações elétrica das amostras a fim de confirmar, de modo experimental, a posição relativa das bandas de condução e bandas de valência do Nb_2O_5 e, se de fato, há uma mudança relevante no tempo de vida dos portadores quando os filmes são depositados em substrato de Si e FTO. Além do mais, medias de goniometria, com gotas da solução corante, podem ser utilizadas para mensurar como a alteração da rugosidade dos substratos de Si e SiO_2 afeta a adsorção do corante na superfície da amostra. Um ponto não abordado aqui, mas que se mostra importante, é verificar como o tratamento térmico e as estruturas cristalinas do Nb_2O_5 podem afetar a mobilidade de carga, suas propriedades óticas e conseqüentemente a fotocatalise. Também é interessante avaliar se o Nb_2O_5 pode degradar agrotóxicos, resíduos de fármacos e outros poluentes que afetam os efluentes, mas que não apresentam coloração. Outra ideia possível é realizar amostras com multicamadas através do controle e interrupção de O_2 com o intuito de compor uma estrutura de bandas que aumente o tempo de recombinação dos portadores e mantenha a amostra por mais tempo ativa para degradação do poluente.

7. REFERÊNCIAS

ABD-LEFDIL, M. et al. Preparation and characterization of sprayed FTO thin films. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 38, n. 3, p. 217–219, 13 jun. 2007.

AFFONÇO, L. J. **Investigação das correlações entre parâmetros de deposição e propriedades estruturais e mecânicas de filmes de TiN preparados por**

Sputtering Reativo. [s.l.] 2018. 66f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Bauru, 2018.

AKKAYA KÖMÜRÇÜ, H. et al. Development of Highly Sensitive, Stable and Selective Hydrogen Gas Sensors Based on Sol-Gel Spin-Coated Nb₂O₅ Thin Films. **SSRN Electronic Journal**, p. 1–18, 2022.

ALBUQUERQUE, M. V. DA C. et al. Degradação de Microcistina – LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂). **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 12, n. 8, p. 274–286, 22 ago. 2021.

ALBURAIH, H. A. et al. Synergistic photodegradation of methylene blue by Sm doped Fe₂O₃ photocatalyst under sunlight. **Chinese Journal of Physics**, v. 83, p. 637–649, jun. 2023.

ALI, J. et al. Green synthesized zinc oxide nanostructures and their applications in dye-sensitized solar cells and photocatalysis: A review. **Materials Today Communications**, v. 36, n. August, p. 106840, ago. 2023.

ALKAYKH, S.; MBAREK, A.; ALI-SHATTLE, E. E. Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation. **Heliyon**, v. 6, n. 4, p. e03663, abr. 2020.

ALVES, A. R.; COUTINHO, A. DOS R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106–112, fev. 2015.

AMETA, R. et al. Photocatalysis. In: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment.** [s.l.] Elsevier, 2018. p. 135–175.

ÂNGELO, J. et al. Characterization of TiO₂-based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 183–189, 2016.

ARAGÃO, R. B. DE A. **Fármacos como poluentes emergentes em ambientes aquáticos: panorama de consumo na Região Metropolitana de São Paulo e quadro comparativo de políticas públicas entre países.** [s.l.] 2018. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Análise Ambiental Integrada) UFSP - Diadema, 2018.

ATTA, A. A. et al. Effect of thermal annealing on structural, optical and electrical properties of transparent Nb₂O₅ thin films. **Materials Today Communications**, v. 13, n. May, p. 112–118, dez. 2017.

AZEVEDO NETO, N. F. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobalto por sputtering reativo.** [s.l.] 2014, 66f. Dissertação (Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais), UNESP, Bauru, 2014.

AZEVEDO NETO, N. F. et al. Role of the reactive sputtering deposition power in the phase control of cobalt oxide films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 36, n. 6, p. 061512, 2018.

BAECK, S.-H. et al. Enhancement of Photocatalytic and Electrochromic Properties of Electrochemically Fabricated Mesoporous WO₃ Thin Films. **Advanced Materials**, v. 15, n. 15, p. 1269–1273, ago. 2003.

- BAGNARA, M. **Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio**. [s.l.] 2011. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) UFRGS, Porto Alegre, 2011.
- BARBERO, N.; VIONE, D. Why Dyes Should Not Be Used to Test the Photocatalytic Activity of Semiconductor Oxides. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 5, p. 2130–2131, 1 mar. 2016.
- BATZILL, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3275–3286, 2011.
- BERTOCCHI, M. et al. Tuning the Work Function of Si(100) Surface by Halogen Absorption: A DFT Study. **physica status solidi c**, v. 14, n. 12, p. 1700193, 12 dez. 2017.
- BIOTAIN CRYSTAL. **Silicon wafer / substrate**. Disponível em: <http://www.crystal-material.com/Substrate-Materials/Silicon-substrate.html?gclid=CjwKCAjwsJ6TBhAIEiwAfl4TWF8FzT8IIkJsIY6O40fbPYlwvhbs_ofcUYc3sFn6Bo_In_uwlnsODRoCk-AQAvD_BwE>. Acesso em: 26 abr. 2022.
- BLAKE, D. M. et al. Kinetic and mechanistic overview of TiO₂-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution. **Solar Energy Materials**, v. 24, n. 1–4, p. 584–593, dez. 1991.
- BORETTI, A.; ROSA, L. Reassessing the projections of the World Water Development Report. **npj Clean Water**, v. 2, n. 1, p. 15, 31 jul. 2019.
- BORUAH, B. et al. Enhanced photocatalysis and bacterial inhibition in Nb₂O₅ via versatile doping with metals (Sr, Y, Zr, and Ag): a critical assessment. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 7, p. 2748–2760, 2019.
- BRAUER, G. Die Oxyde des Niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 248, n. 1, p. 1–31, 12 set. 1941.
- BRUZIQUESI, C. et al. NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019.
- BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 259–267, jun. 2006.
- BURACHAS, S. F. et al. Influence of cluster defects of variable composition on the optical and radiative characteristics of oxide crystals. **Crystallography Reports**, v. 52, n. 6, p. 1088–1093, nov. 2007.
- CHEN, J. et al. Facile Fabrication of ZnO/TiO₂ Heterogeneous Nanofibres and Their Photocatalytic Behaviour and Mechanism towards Rhodamine B. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 9, jan. 2016.
- CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5262, 1 ago. 1998.
- CONTINEANU, M. et al. A chemical and photochemical study of radicalic species formed in methylene blue acidic and basic aqueous solutions. **Analele Universitatii Bucuresti: Chimie**, v. 18, n. 2, 2009.

- COŞKUN, Ö. D.; DEMIREL, S.; ATAK, G. The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of Nb₂O₅ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 994–1004, nov. 2015.
- CULLITY, B. D.; STOCK, R. S. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. [s.l.] Pearson Education Limited, 2014.
- DE MELLO PETERS, R. F. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO₂ supported in ceramic material. **Eletica Quimica**, v. 43, n. 1, p. 26–32, 2018.
- DE MORAES, N. P. et al. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 95–106, ago. 2018.
- DEPLA, D.; MAHIEU, S. Reactive Sputter Deposition. In: **Springer Series in Materials Science**. Berlin: Springer, 2008. v. 109p. 1–42.
- DI MAURO, A. et al. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 69, n. March, p. 44–51, out. 2017.
- DI, T. et al. Review on Metal Sulphide-based Z-scheme Photocatalysts. **ChemCatChem**, v. 11, n. 5, p. 1394–1411, 2019.
- DIONYSIOU, D. et al. **Photocatalysis : Applications**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016.
- DJELLABI, R. et al. SWOT analysis of photocatalytic materials towards large scale environmental remediation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 33, p. 100696, set. 2021.
- DOS SANTOS, A. J. et al. Niobium Oxide Catalysts as Emerging Material for Textile Wastewater Reuse: Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 1070, 14 dez. 2019.
- ELLMER, K. Electrical Properties. In: **Springer Series in Materials Science**. [s.l.: s.n.]. v. 30p. 35–78.
- ESCALIANTE, L. C. **Estudo da eficiência e estabilidade fotocatalítica de filmes de TiO₂ E TiO₂/TiO₂-x**. [s.l.] 2022. 87f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2022.
- ESCALIANTE, L. C.; ROCHA, K. DE O.; SILVA, J. H. D. DA. Stability of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Deposited by Reactive Sputtering. **Materials Research**, v. 24, n. suppl 1, p. 1–8, 2021.
- ESTADO DE SÃO PAULO. **Lei. 997/1976**. São Paulo, Brasil, 1976. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/1976/lei-997-31.05.1976.html>>
- ESTEVEZ, A. et al. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 3, p. 330–332, dez. 2008.
- EUFINGER, K. et al. The effect of argon pressure on the structural and photocatalytic

characteristics of TiO₂ thin films deposited by d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 2 SPEC. ISS., p. 425–429, 2006.

FAKHRI, M. A.; KHALID, F. G.; SALIM, E. T. Influence of annealing temperatures on Nb₂O₅ nanostructures prepared using Pulsed Laser Deposition method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1795, n. 1, p. 012063, 1 mar. 2021.

FARES, C. et al. Valence band offsets for ALD SiO₂ and Al₂O₃ on (In_xGa_{1-x})₂O₃ for x = 0.25–0.74. **APL Materials**, v. 7, n. 7, p. 071115, jul. 2019.

FERNANDES, S. L. et al. Nb₂O₅ hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells. **Materials Letters**, v. 181, p. 103–107, 2016.

FERNANDES, S. L. **Desenvolvimento de células solares de perovskita baseadas em filmes de óxidos nanoestruturados**. [s.l.] 2016. 132 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais), UNESP, Instituto de Química, Araraquara, 2016.

FERNANDES, S. L. et al. Niobium oxide films deposited by reactive sputtering: Effect of oxygen flow rate. **Journal of Visualized Experiments**, v. 2019, n. 151, p. 2–7, 2019a.

FERNANDES, S. L. et al. Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. FEB, p. 1–9, 2019b.

FKIRI, A.; MEZNI, A.; SMIRI, L. S. Facile Synthesis of Cu Doped Au–ZnS Photocatalyst. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, n. 1, p. 27–34, jan. 2018.

FOROUGH-ABARI, A.; CADIEN, K. C. Growth, structure and properties of sputtered niobium oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 10, p. 3068–3073, 2011.

FOX, M.; BERTSCH, G. F. **Optical Properties of Solids**. Oxford: Oxford Clarendon Press, 2010. v. 2

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

FURUKAWA, S. et al. Photocatalytic oxidation of alcohols over TiO₂ covered with Nb₂O₅. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 1, p. 175–179, 2012.

GANGULY, A. et al. Oxide-based nanostructures for photocatalytic and electrocatalytic applications. **CrystEngComm**, v. 17, n. 47, p. 8978–9001, 2015.

GOMES, G. H. DE M.; ANDRADE, R. R. DE; MOHALLEM, N. D. S. Investigation of phase transition employing strain mapping in TT- and T-Nb₂O₅ obtained by HRTEM micrographs. **Micron**, v. 148, n. July, p. 103112, set. 2021.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Oxford: Elsevier, 1997.

GUO, H. et al. Different methods to fabricate efficient planar perovskite solar cells based on solution-processing Nb₂O₅ as electron transporting layer. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 108, n. 5, p. 052005, jan. 2018.

HARSHA, K. S. S. **Principles of vapor deposition of thin films**. 1. ed. [s.l.] 2005,

2005.

HEKMAT, M. et al. Barrier coating and plasmonic effect by using diamond-like carbon and silver nanoparticles on quantum dots sensitize solar cells. **Semiconductor Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 042019, 2020.

HICKMOTT, T. W. Electroluminescence and Conduction in Nb–Nb₂O₅–Au Diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 12, p. 4380–4388, nov. 1966.

HIEU, N. M. et al. Influence of Experimental Installation on Photocatalytic Activity of Sputtered Nb-Doped TiO₂ Thin Film. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 6, p. 3726–3731, 2017.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1 jan. 1995.

HOSSAIN, N. et al. Structural and physical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ thin films prepared by magnetron sputtering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 10, p. 9822–9835, 29 maio 2019.

HOSSEINI, Z. S. et al. Enhanced visible photocatalytic performance of un-doped TiO₂ nanoparticles thin films through modifying the substrate surface roughness. **Materials Chemistry and Physics**, v. 279, n. August 2021, p. 125530, mar. 2022.

HOU, W.; CRONIN, S. B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 13, p. 1612–1619, 2013.

HOUAS, A. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 4 maio 2001.

HUANG, X. D.; SIN, J. K. O.; LAI, P. T. Fluorinated SrTiO₃ as Charge-Trapping Layer for Nonvolatile Memory Applications. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 58, n. 12, p. 4235–4240, dez. 2011.

IDREES, F. et al. In-Situ Synthesis of Nb₂O₅/g-C₃N₄ Heterostructures as Highly Efficient Photocatalysts for Molecular H₂ Evolution under Solar Illumination. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 169, 11 fev. 2019.

INOUE, T.; FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Competitive Redox Reactions at the ZnO Semiconductor Photoelectrode. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 52, n. 11, p. 3217–3220, nov. 1979.

JACOB, K. T. et al. Thermodynamic properties of niobium oxides. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 4854–4863, 2010.

JI, T. et al. A facile method to fabricated UV–Vis photodetectors based on TiO₂/Si heterojunction. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 358–362, 2018.

JOSHI, B. N. et al. Niobium-doped titania photocatalyst film prepared via a nonaqueous sol-gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 8, p. 2623–2627, 2013.

JOSHI, K. M.; SHRIVASTAVA, V. S. Photocatalytic degradation of Chromium (VI) from wastewater using nanomaterials like TiO₂, ZnO, and CdS. **Applied Nanoscience**, v. 1, n. 3, p. 147–155, 1 set. 2011.

JOSUÉ, T. G. **Aplicação de catalisadores de Nb₂O₅ como materiais alternativos**

para redução de Cromo (VI) por fotocatalise heterogênea. [s.l.] 2021. 66f. Dissertação (Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química) UTFPR. Ponta Grossa, 2021.

KÄÄRIÄINEN, M.-L.; KÄÄRIÄINEN, T. O.; CAMERON, D. C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 24, p. 6666–6670, out. 2009.

KAMYCZEK, P. et al. Structural and optical characterization of GaN nanowires. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 20, 2013.

KATHARRIA, Y. S. et al. Synthesis of buried SiC using an energetic ion beam. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 18, p. 3969–3973, 2006.

KHAN, I. et al. photodegradation. In: **The Fairchild Books Dictionary of Textiles.** [s.l.] Fairchild Books, 2021. v. 14p. 242.

KIM, J. W.; AUGUSTYN, V.; DUNN, B. The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb₂O₅. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 1, p. 141–148, jan. 2012.

KISCH, H. **Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications.** Weinheim: Wiley-VCH, 2015.

KUMAR, S. et al. Impact of remnant surface polarization on photocatalytic and antibacterial performance of BaTiO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 9, p. 2915–2922, ago. 2019.

KURMAEV, E. . et al. Electronic structure of niobium oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, n. 1–2, p. 213–218, dez. 2002.

KUSANO, E. Homologous substrate-temperature dependence of structure and properties of TiO₂, ZrO₂, and HfO₂ thin films deposited by reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 37, n. 5, p. 051508, set. 2019.

LEE, S. H. et al. Effect of substrate roughness and working pressure on photocatalyst of N-doped TiO_x films prepared by reactive sputtering with air. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 339–348, 2015.

LEICA. **Leica DCM8 Get the full picture for 3D surface metrology.** Leica Microsystems, , 2014. Disponível em: <http://www.leica-microsystems.com/fileadmin/downloads/Leica-DCM8/Brochures/dcm8brochure_DE.pdf>

LI, H. et al. State-of-the-art progress in diverse heterostructured photocatalysts toward promoting photocatalytic performance. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 7, p. 998–1013, 2015.

LI, R.; LI, T.; ZHOU, Q. Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review. **Catalysts**, v. 10, n. 7, 2020.

LI, T. et al. A niobium oxide with a shear structure and planar defects for high-power lithium ion batteries. **Energy and Environmental Science**, v. 15, n. 1, p. 254–264, 2022.

LI, X. et al. A review of material aspects in developing direct Z-scheme

photocatalysts. **Materials Today**, v. 47, n. August, p. 75–107, jul. 2021.

LIMA, R. S. DE. **Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) REATIVADO POR REAÇÃO DE FENTON**. [s.l.] 2017. 73f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) UFAL. Maceió, 2017.

LIN, H.-Y.; YANG, H.-C.; WANG, W.-L. Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. **Catalysis Today**, v. 174, n. 1, p. 106–113, out. 2011.

LING, X. et al. Room-Temperature Processed Nb₂O₅ as the Electron-Transporting Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 27, p. 23181–23188, 2017.

LIU, X. et al. New architecture of a petal-shaped Nb₂O₅ nanosheet film on FTO glass for high photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 12, p. 9581–9588, 2016.

LOPES, O. F. et al. NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb₂O₅ AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2014.

LV, J. et al. Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method. **Superlattices and Microstructures**, v. 50, n. 2, p. 98–106, 2011.

MAKSIMOV, S. E. et al. Investigating the dissociation energies of niobium and vanadium oxide clusters synthesized by ion sputtering. **Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics**, v. 76, n. 5, p. 527–530, 2012.

MALENGREAU, C. M. et al. How to modify the photocatalytic activity of TiO₂ thin films through their roughness by using additives. A relation between kinetics, morphology and synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, n. 3, p. 537–548, 2014.

MEDINA, J. C. et al. Photocatalytic discoloration of methyl orange dye by δ-Bi₂O₃ thin films. **Thin Solid Films**, v. 612, p. 72–81, ago. 2016.

MICHAELSON, H. B. The work function of the elements and its periodicity. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 11, p. 4729–4733, nov. 1977.

MOURA, A. M. M. DE. Trajetória da Política Ambiental Federal no Brasil. In: **Meio Ambiente. Recursos Naturais**. [s.l.] Repositório do Conhecimento do Ipea, 2016. p. 13–44.

MSE SUPPLIES. **FTO Glass Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) coated TEC 7 Glass**. Disponível em: <<https://www.ms Supplies.com/products/fluorine-doped-tin-oxide-fto-coated-tec-7-7-ohm-sq-glass-tec7-fto-can-customize-pattern-as-required?variant=19974123652>>.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, jul. 2016.

NISHIMOTO, S. et al. Underwater superoleophobicity of Nb₂O₅ photocatalyst

- surface. **Chemical Physics Letters**, v. 726, n. December 2018, p. 34–38, 2019.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, fev. 1998.
- NOZIK, A. J.; MEMMING, R. Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13061–13078, 1 jan. 1996.
- NUNES, B. N. et al. Nb₂O₅ dye-sensitized solar cells. In: **Nanomaterials for Solar Cell Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 287–322.
- O'HARA, A. et al. Electronic and optical properties of NbO₂. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 21, 2014.
- ODY, K. et al. Avaliação da Estrutura Eletrônica da fase Monoclinica do óxido de nióbio com base no uso de diferestes funcionais de desensidade. **Química Nova**, v. 44, n. 9, p. 1124–1131, 2021.
- OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 2002.
- OLIVEIRA, F. M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. [s.l.] 2016. 126f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química), Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. UFG. Catalão, 2016.
- OZIMEK, M.; WILCZYŃSKI, W.; SZUBZDA, B. Magnetic thin film deposition with pulsed magnetron sputtering: deposition rate and film thickness distribution. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 113, n. 1, p. 012009, fev. 2016.
- PEREIRA, A. L. DE J. **Otimização do processo de deposição de filmes TiO₂:Mn usando RF magnetron sputtering**. [s.l.] 132f. Tese (Programa de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Bauru, 2012.
- PEREIRA, P. F. S. et al. ZnWO₄ nanocrystals: Synthesis, morphology, photoluminescence and photocatalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 3, p. 1923–1937, 2018.
- PETER, A. et al. UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis Versus Photocatalysis. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 1, 2017.
- POLYANSKIY, M. **Refractive index of Nb₂O₅ (Niobium pentoxide) - Lemarchand**. Disponível em: <<https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Nb2O5&page=Lemarchand>>. Acesso em: 11 jan. 2022.
- PRUDEN, A. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404–417, ago. 1983.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science & Technology**, v. 17, n. 10, p. 628–631, 1 out. 1983.
- R.S. ABDELLATIF, H. et al. A highly efficient dual-phase GaN(O)/Nb₂O₅(N)

photocatalyst prepared through nitridation and reoxidation process for NO removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, n. July, p. 126199, dez. 2020.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: A comparative study of the growth process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 2016.

RAJENDRA C.; LEE, C. S. **Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification**. 1. ed. Hanyang: Elsevier, 2015.

RAMÍREZ, G. et al. Amorphous niobium oxide thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 50–51, p. 2714–2721, nov. 2010.

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 16 jul. 2014.

RAUF, M. A. et al. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 373–378, 1 mar. 2010.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658–2663, 2004.

SACCO, O. et al. Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 107, n. May 2019, p. 104839, mar. 2020.

SAHA, B. et al. Schottky diode behaviour with excellent photoresponse in NiO/FTO heterostructure. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 328–334, out. 2017.

SALIM, E. T. et al. Effect of silicon substrate type on Nb₂O₅/Si device performance: an answer depends on physical analysis. **Optical and Quantum Electronics**, v. 52, n. 10, p. 1–16, 2020.

SALIM, E. T.; HALBOOS, H. T. Synthesis and physical properties of Ag doped niobium pentoxide thin films for Ag-Nb₂O₅/Si heterojunction device. **Materials Research Express**, v. 6, n. 6, p. 0–10, 2019.

SANTANA, V. S.; MITUSHASI, E. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 32, n. 1, p. 55–61, 2010.

SATHASIVAM, S. et al. Chemical Vapor Deposition Synthesis and Optical Properties of Nb₂O₅ Thin Films with Hybrid Functional Theoretical Insight into the Band Structure and Band Gaps. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 21, p. 18031–18038, 2017.

SENSOFAR TECH, S. L. **Leica SCAN Software**. SpainSensofar, , 2010.

SHARMA, B. L.; PUROHIT, R. K. THEORY OF HETEROJUNCTIONS. In: PRESS, P. (Ed.). **Semiconductor Heterojunctions**. 1. ed. New York: Elsevier, 1974. v. 1p. 1–23.

SHEN, D. et al. Facile Deposition of Nb₂O₅ Thin Film as an Electron-Transporting Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1,

n. 8, p. 4101–4109, 2018.

SHINDE, H. M. et al. Eco-friendly synthesis of Ag-ZrO₂ nanocomposites for degradation of methylene blue. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 11, p. 14235–14247, 2021.

SHINOHARA, T. et al. Morphology Control of Energy-Gap-Engineered Nb₂O₅ Nanowires and the Regioselective Growth of CdS for Efficient Carrier Transfer Across an Oxide-Sulphide Nanointerface. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 2–10, 2017.

SMITH, D. L. Thin-film deposition: principles and practice. **Choice Reviews Online**, v. 33, n. 06, p. 33-3347-33–3347, 1 fev. 1996.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, n. 3, p. 197–203, 2013.

STANDING, A. et al. Efficient water reduction with gallium phosphide nanowires. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 7824, 17 jul. 2015.

SU, K. et al. Nb₂O₅ -Based Photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, n. 8, p. 2003156, 22 abr. 2021.

SURESH, S. et al. Phase modification and morphological evolution in Nb₂O₅ thin films and its influence in dye- sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 720–732, out. 2017.

SWANN, S. Film thickness distribution in magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 38, n. 8–10, p. 791–794, 1988.

SZILÁGYI, I. M. et al. WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 119–127, 2012.

TAKEDA, S. et al. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 392, n. 2, p. 338–344, 2001.

TAYADE, R. J.; NATARAJAN, T. S.; BAJAJ, H. C. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10262–10267, 2009.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados-Conceitos Teóricos**. Laboratóri ed. Campinas: [s.n.]. v. 03

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 3, p. 3316–3325, 31 ago. 2014.

THORNTON, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 4, n. 6, p. 3059–3065, nov. 1986.

TOMLIN, S. G.; KHAWAJA, E.; THUTUPALLI, G. K. M. The optical properties of amorphous and crystalline silicon. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 9, n. 23, p. 4335–4347, 1976.

ÜCKER, C. L. et al. Influence of Nb₂O₅ crystal structure on photocatalytic efficiency. **Chemical Physics Letters**, v. 764, p. 138271, 1 fev. 2021.

ÜCKER, C. L. et al. Surface modification of T-Nb₂O₅ with low-crystallinity Nb₂O₅ to enhance photocatalytic degradation of rhodamine B. **Ceramics International**, n. February, ago. 2023.

UNIVERSITY WAFER. **JGS2 Fused Silica Wafers Optical Grade**. Disponível em: <[https://order.universitywafer.com/default.aspx?cat=Fused Silica](https://order.universitywafer.com/default.aspx?cat=Fused%20Silica)>. Acesso em: 26 abr. 2022.

VASCONCELOS, Y. O polêmico nióbio. **Revista Pesquisa Fapesp: Tecnologia mineração**, p. 64–69, 2019.

VENKATARAJ, S. et al. Characterization of niobium oxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering. **Physica Status Solidi (A) Applied Research**, v. 188, n. 3, p. 1047–1058, 2001.

VENKATARAJ, S. et al. Temperature stability of sputtered niobium-oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 8, p. 4863–4871, 2002.

VINOD, E. M. et al. Temperature dependent optical constants of amorphous Ge₂Sb₂Te₅ thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 41–42, p. 2172–2174, 2010.

WAEHAYEE, A. et al. Promoting superoxide generation in Bi₂WO₆ by less electronegative substitution for enhanced photocatalytic performance: an example of Te doping. **Catalysis Science & Technology**, v. 11, n. 18, p. 6291–6304, 2021.

WALTER, M. G. et al. Solar Water Splitting Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6446–6473, 10 nov. 2010.

WANG, J.-C. et al. Enhanced Photoreduction CO₂ Activity over Direct Z-Scheme α -Fe₂O₃/Cu₂O Heterostructures under Visible Light Irradiation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 16, p. 8631–8639, 29 abr. 2015.

WANG, J. et al. Preparation and characterization of nitrogen doped SrTiO₃ photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, n. 1–3, p. 149–156, jul. 2004.

WANG, Y. et al. Structure dependence of Nb₂O₅-X supported manganese oxide for catalytic oxidation of propane: Enhanced oxidation activity for MnO_x on a low surface area Nb₂O₅-X. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, n. November 2018, p. 438–447, 2019a.

WANG, Z. et al. Solution Processed Nb₂O₅ Electrodes for High Efficient Ultraviolet Light Stable Planar Perovskite Solar Cells. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 7, p. 7421–7429, 2019b.

WANG, Z.; LI, C.; DOMEN, K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 2109–2125, 2019.

WASA, K.; HAYAKAWA, S. **Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS**. 2. ed. Kyoto: Elsevier Inc., 2012. v. 6

- WEN, D. et al. Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: Effect of pH on the roles of photolysis and oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, p. 121855, jun. 2020.
- WILSON, R. H. Electron transfer processes at the semiconductor- electrolyte interface. In: **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**. 1. ed. London: Taylor & Francis, 1980. p. 37–41.
- YAN, L. et al. **Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage**. [s.l: s.n.]. v. 8
- YANG, T. H. et al. High density unaggregated au nanoparticles on ZnO nanorod arrays function as efficient and recyclable photocatalysts for environmental purification. **Small**, v. 9, n. 18, p. 3169–3182, 2013.
- YU, J. et al. Hydrothermally formed functional niobium oxide doped tungsten nanorods. **Nanotechnology**, v. 24, n. 49, 2013.
- YU, J.; ZHAO, X.; ZHAO, Q. Effect of Film Thickness on the Grain Size and Photocatalytic Activity of the Sol–Gel Derived Nanometer TiO₂ Thin Films. **Journal of materials science letters**, v. 19, n. 12, p. 1015–1017, 2002.
- ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 11225, 2019.
- ZARRIN, S.; HESHMATPOUR, F. Photocatalytic activity of TiO₂/Nb₂O₅/PANI and TiO₂/Nb₂O₅/RGO as new nanocomposites for degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 351, n. November 2017, p. 147–159, jun. 2018.
- ZEMAN, P.; TAKABAYASHI, S. Nano-scaled photocatalytic TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 433, n. 1- 2 SPEC., p. 57–62, 2003.
- ZHANG, Q. et al. A Highly Active Titanium Dioxide Based Visible-Light Photocatalyst with Nonmetal Doping and Plasmonic Metal Decoration. **Angewandte Chemie**, v. 123, n. 31, p. 7226–7230, 2011.
- ZHANG, W. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnGa₂O₄ thin films. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 13, p. 1781–1785, 2009.
- ZHANG, Z. et al. The mechanism study of mixed Ar/O₂ plasma-cleaning treatment on niobium surface for work function improvement. **Applied Surface Science**, v. 475, p. 143–150, maio 2019.
- ZHAO, W. et al. Black Nb₂O₅ nanorods with improved solar absorption and enhanced photocatalytic activity. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 9, p. 3888–3894, 2016.
- ZHAO, Z. et al. Progress on the Photocatalytic Reduction Removal of Chromium Contamination. **Chemical Record**, v. 19, n. 5, p. 873–882, 2019.
- ZHAO, Z. et al. Water quality evolution mechanism modeling and health risk assessment based on stochastic hybrid dynamic systems. **Expert Systems with Applications**, v. 193, p. 116404, 2022.
- ZHOU, X. et al. Ultra-thin SiC layer covered graphene nanosheets as advanced

photocatalysts for hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 20, p. 10999–11005, 2015.

ZYWITZKI, O. et al. Effect of structure and morphology on photocatalytic properties of TiO₂ layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 11, p. 2488–2493, 2008.