

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

GUSTAVO HENRIQUE DE MAGALHÃES GOMES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO_2
DOPADOS COM NIÓBIO PELO MÉTODO SOL-GEL**

BELO HORIZONTE

2017

GUSTAVO HENRIQUE DE MAGALHÃES GOMES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO_2
DOPADOS COM NIÓBIO PELO MÉTODO SOL-GEL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química

BELO HORIZONTE

2017

G633p Gomes, Gustavo Henrique de Magalhães
2017 Preparação e caracterização de filmes finos de TiO₂
D dopados com nióbio pelo método sol-gel [manuscrito] /
Gustavo Henrique de Magalhães Gomes. 2017.
78 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santana Mohallem.
Coorientador: Marcelo Machado Viana.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Filmes finos - Teses
3. Processo Sol-Gel - Teses 4. Fotocatálise - Teses 5.
Nióbio - Teses 6. Dióxido de titânio - teses 7.
Elipsometria - Teses I. Mohallem, Nelcy Della Santana,
Orientadora II. Viana, Marcelo Machado, Coorientador
III. Título.

CDU 043

"Preparação e Caracterização de Filmes Finos de TiO_2 Dopados com Nióbio pelo Método Sol-Gel"

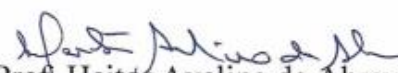
Gustavo Henrique de Magalhães Gomes

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Nelcy Della Santina Mohallem - Orientadora
UFMG


Prof. Marcelo Machado Viana - Coorientador
UFMG


Prof. Mauricio Veloso Brant Pinheiro
UFMG


Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Belo Horizonte, 01 de agosto de 2017.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, Alberto e Maria, por terem me proporcionado todas as conquistas até hoje realizadas, sempre com apoio incondicional e total confiança no meu potencial. A vocês, meu carinho e amor mais especial!

Aos meus orientadores, Prof^a Nelcy Della Santina Mohallem e Prof. Marcelo Machado Viana. Sem a contribuição científica, conselhos, amizade, conversas descontraídas, elogios e críticas nada disso teria se concretizado.

Aos meus queridos irmãos: Júlia, Glauber, Thatiana e Alexandre. O carinho e preocupação de vocês me encanta, meu amor a vocês.

A minha grande família, que me acolhe nos braços de forma única e calorosa. A todos vocês meu imenso obrigado por me fazer sentir parte de algo tão belo.

A todos meus amigos por quem eu sinto um imenso carinho. Não poderia deixar de citar meus amigos do grupo We're, por serem os melhores amigos que alguém poderia ter! A minha amiga lasmin, que esteve comigo por toda essa jornada, seu carinho e companheirismo foram fundamentais para meu crescimento nessa jornada. Para vocês todos, meu amor!

A todos meus amigos da UFMG, em especial meus amigos do LMN, pela deliciosa convivência, carinho e acolhimento. Não poderia deixar de citar o Luiz e o Magnum, por todas conversas científica e amizade, vocês foram essenciais para meu desenvolvimento.

Ao Prof. André Santarosa Ferlauto, por todos ensinamentos em elipsometria, sua paciência e a dedicação. O trabalho não poderia ser executado sem seus ensinamentos!

Aos funcionários do departamento de química da UFMG, em especial da secretária de pós-graduação por todo auxílio e informações fundamentais, sempre com um sorriso no rosto.

Aos funcionários do CEFET-MG, em especial ao Prof. Paulo, por todo auxílio nas análises de difração de raios X.

Aos funcionários do centro de microscopia da UFMG e PUC-MG por todo apoio técnico e científico.

A todos que contribuíram para a conclusão desse trabalho, seja de forma direta ou indireta, para vocês o meu mais sincero agradecimento.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará a seu tamanho original" - Albert Einstein

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO_2), um material multifuncional amplamente estudado, pode ter suas propriedades moduladas por meio da combinação com outros elementos permitindo o desenvolvimento de materiais de maior desempenho conjuntamente a uma ampliação do espectro de suas aplicações tecnológicas. Nesse contexto e no atual cenário brasileiro, onde cerca de 90% de todas reservas de nióbio do mundo estão localizadas no Brasil, foi realizada a introdução do nióbio na estrutura dos filmes finos de dióxido de titânio utilizando um produto nacional e de baixo custo. Diversas formulações inéditas foram desenvolvidas, partindo do isopropóxido de titânio (IV) como precursor de dióxido de titânio e o complexo de nióbio (oxobisoxalatobisaquoniobato(V) hidratado) como fonte do metal. Os filmes finos foram depositados em substratos de vidro utilizando o processo sol-gel e metodologia *dip-coating*. Foi realizado um estudo sistemático onde se variou a temperatura de calcinação de 200 a 500 °C, o número de camadas de uma a cinco, e a concentração de nióbio de 0 a 5% em razão atômica. Os filmes finos em estudo foram caracterizados quanto às suas propriedades ópticas, eletrônicas, morfológicas e texturais. As propriedades ópticas e eletrônicas foram estudadas utilizando-se técnicas como espectroscopia ultravioleta-visível e elipsometria para determinar a função dielétrica, o band-gap óptico, espessura, rugosidade e transmitância dos filmes finos. Os filmes dopados com nióbio se mostraram mais densos e mais absorvedores de luz. As técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e microscopia de força atômica (AFM) foram utilizadas para avaliar as modificações que a inserção de nióbio promoveu na matriz de dióxido de titânio. Um aumento nos parâmetros de rede e distância interplanar, diminuição do tamanho de partícula e cristalito, bem como uma mudança na morfologia superficial e rugosidade dos filmes finos foi observada para os filmes dopados. Os filmes finos de TiO_2 e Nb:TiO_2 foram testados quanto às suas propriedades hidrofílicas, hidrofóbicas e seu potencial para a fotodegradação de azul de metileno. Em ambos os testes, o filme fino dopado com nióbio se mostrou superior, tendo maior ângulo de contato com a água (superhidrofílico no caso do filme fino tratado a 500 °C) e uma constante de velocidade de reação quase duas vezes maior ao filme fino não dopado.

Palavras-chave: Nb:TiO₂, sol-gel, dip-coating, elipsometria, filmes finos

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is a multifunctional material widely studied, its properties can be modulated through the combination with other elements, allowing the development of materials with higher performance and increasing the technological application of material. In this context and the actual Brazilian scenario, where around 90% of the world niobium reserves are located in the country, it was made the insertion of niobium inside the structure of the titanium dioxide thin films, using a national and with low cost product. Several new formulations were developed, using titanium(IV) isopropoxide as titanium dioxide precursor and a niobium complexe (oxobisoxalatobisaquoniobate(V) hydrated) as source of the metal. Thin films were deposited in a glass substrate using the sol-gel process and dip-coating methodology. A systematic study was carried varying the calcination temperature between 200 and 500 °C, the number of layers (one to five), and the concentration of niobium of 0 to 5% in atomic ratio. The studied thin films were characterized by their optical, electronic, morphological and textural properties. Optical and electronic properties were studied using ultraviolet-visible and ellipsometry spectroscopy, in order to determine the dielectric function, optical band-gap, thickness, roughness and transmittance of the thin films. The niobium doped thin films showed to be denser and more light absorbers. The X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and atomic force microscopy (AFM) were used in order to evaluate the modifications that the niobium insertion promote to the titanium dioxide matrix. An increase in the lattice parameters and the interplanar distance, shrinking of the particle and crystallite size, changes in the superficial morphology and roughness were observed for the doped thin films. The TiO_2 and Nb:TiO_2 thin films were tested by their hydrophilic, hydrophobic and photodegradation properties. In both tests, the doped thin film showed to be superior against the undoped thin film. Increasing the contact angle with water (superhydrophilic in the case of the thin film calcinated at 500 °C) and a first order rate constant almost two times bigger than the undoped thin film.

Key-words: Nb:TiO_2 , sol-gel, dip-coating, ellipsometry, thin films

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Artigos científicos publicados com o termo TiO_2 no título - Fonte: Portal Periódicos CAPES – Acesso em 13/03/2017.	2
Figura 2. Excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução e a formação do par elétron (e^-) e buraco (h^+) no dióxido de titânio - Imagem do autor.	5
Figura 3. Artigos publicados com o tema "Doped TiO_2 " no título - Fonte: Portal Periódicos CAPES – Acesso em 15/03/2017	7
Figura 4. Elementos de dopagem no TiO_2 - Inibidores e promotores da transição de fase anatásio e rutilo - Imagem adaptada de [14].	8
Figura 5. Artigos publicados com o tema "Nb doped TiO_2 " no título - Fonte: Portal Periódicos Capes - Acesso em 21/03/2017	9
Figura 6. (a) Célula unitária do TiO_2 anatásio e (b) Célula unitária (2x2x2) do TiO_2 anatásio dopado com nióbio - Figura retirada de [78].	10
Figura 7. Transição do sol (a) para a fase final gel (f) - Imagem retirada de [92].	13
Figura 8. Estrutura do isopropóxido de titânio(IV) – Precursor para o TiO_2 - Fonte do próprio autor.	14
Figura 9. Reação entre o alcóxido de titânio e a acetilacetona - Figura retirada de [91].	14
Figura 10. Etapas do método dip-coating - Imagem adaptada de [91].	16
Figura 11. Processo de deposição de filmes utilizando o método <i>dip-coating</i> usando síntese sol-gel – Imagem adaptada de Brinker et. al 1991 [94].	17
Figura 12. Curva de Tauc para determinação do band-gap de materiais semicondutores – Imagem extraída do artigo original [96].	22
Figura 13. Esquema do funcionamento da técnica de elipsometria - Imagem retirada de [97].	23
Figura 14. Dados que podem ser obtidos por elipsometria - Figura adaptada de [97].	24
Figura 15. Mecanismo simplificado de funcionamento de microscopia de força atômica – Imagem retirada de [99].	27
Figura 16. Esquema de um microscópio eletrônico de varredura - Imagem adaptada de [100]	28
Figura 17. Densidade (a) e viscosidade (b) das soluções precursoras em função da concentração de nióbio na matriz.	30
Figura 18. Comparação entre os filmes finos de (a) dióxido de titânio dopado com nióbio (2,5% razão molar) e (b) dióxido de titânio – (velocidade de retirada: $0,37 \text{ cm.s}^{-1}$).....	31
Figura 19. Difratoograma do material doado pela CBMM (a) e os difratogramas utilizados para indexar o mesmo (b).	32
Figura 20. Difratoogramas de raios X dos filmes finos de TiO_2 puro e dopado em diversas concentrações de nióbio – Calcinações a 500°C	33
Figura 21. Magnificação da região do plano cristalino (101) na difração de raios X dos filmes finos com diferentes concentrações de nióbio calcinados a 500°C	34
Figura 22. Comparação dos parâmetros de rede e distância interplanar (101) dos filmes com diferentes concentrações de nióbio.	37
Figura 23. Difratoogramas dos filmes finos calcinados a 400°C , com cinco recobrimentos e com diferentes concentrações de nióbio.	38
Figura 24. Espectros UV-Vis dos filmes finos calcinados a (a) 200°C , (b) 300°C , (c) 400°C e (d) 500°C	39
Figura 25. Curva de Tauc construída para amostras de filmes finos de TiO_2 puro e dopado.	41
Figura 26. Espectros de Psi, Delta e modelo utilizado para a análise do filme fino - TiO_2 400°C - 3 recobrimentos.	44
Figura 27. Resultado sobre a diferença do psi (vermelho) e delta (verde) obtidos em relação ao modelo utilizado.	44

Figura 28. Modelo de filmes finos utilizados na análise de elipsometria - A esquerda com apenas um recobrimento e à direita com dois ou mais recobrimentos. A variação na tonalidade cinza indica uma diferença de densidade no material.	45
Figura 29. Constantes dielétricas para os filmes finos dopados com 2% de nióbio e não dopados, com um recobrimento e calcinados a diferentes temperaturas.	46
Figura 30. Função dielétrica real (ϵ_1) para os filmes finos produzidos com 1 a 3 <i>dips</i>	48
Figura 31. Função e perfil de porosidade no filme fino de TiO_2 com três recobrimentos calcinado a 300 °C.	49
Figura 32. Correlação entre a espessura e o número de recobrimento no filme de TiO_2 calcinados a (a) 500 °C (b) 400 °C (c) 300 °C e (d) 200 °C.	52
Figura 33. Correlação entre a espessura e o número de recobrimento no filme dopado de 2% Nb: TiO_2 calcinados a (a) 500 °C (b) 400 °C (c) 300 °C e (d) 200 °C.	53
Figura 34. Função dielétrica dos filmes finos de TiO_2 dopados com 0,5 e 3,0% de nióbio.	56
Figura 35. Comparação das funções dielétricas para os filmes finos com 5 recobrimentos e calcinados a 500 °C de TiO_2 puro e dopados com 0,5 e 3,0% de nióbio.	57
Figura 36. Micrografia de força atômica dos filmes finos de (a) TiO_2 e (b) 2,0% Nb: TiO_2 . Figura 37. Micrografias de força atômica em visão tridimensional para os filmes finos de (a) TiO_2 e (b) 2,0% Nb: TiO_2	58
Figura 38. Perfis topográficos dos filmes finos de (a) TiO_2 e (b) 2,0%Nb: TiO_2	59
Figura 39. Micrografias de força atômica com escala 1 μm x 1 μm para o filme fino de (a) TiO_2 e o filme (b) 2,0% Nb: TiO_2	59
Figura 40. Micrografias de força atômica em visão tridimensional, em escala de 1 μm x 1 μm para os filmes finos de (a) TiO_2 e (b) 2,0% Nb: TiO_2	60
Figura 41. Perfis topográficos dos filmes finos de (a) TiO_2 e (b) 2,0%Nb: TiO_2 em 1 μm x 1 μm	61
Figura 42. Microscopia eletrônica de transmissão e espectro de EDS do filme fino de 2,0%Nb: TiO_2 calcinado a 500 °C.	62
Figura 43. HRTEM do filme fino de 2,0%Nb: TiO_2 500 °C em maior magnificação.	62
Figura 44. HRTEM mostrando os padrões de interferência e a distância interplanar do plano cristalográfico (101) do anatásio para o filme fino dopado com 2,0% de nióbio.	63
Figura 45. Microscopia eletrônica de transmissão para o filme fino de TiO_2 puro calcinado a 500 °C.	64
Figura 46. Micrografia eletrônica com maior magnificação do filme de TiO_2 evidenciando a distância interplanar do plano cristalográfico (101) do anatásio.	64
Figura 47. Frequência de distribuição de tamanho de partícula para o filme de (a) 2,0%Nb: TiO_2 e (b) TiO_2	65
Figura 48. Imagem referente a Transformada de Fourier das micrografias da (a) Figura 47 do TiO_2 e (b) Figura 44 do 2,0%Nb: TiO_2	66
Figura 49. Fotos das gotas de água destilada sob os filmes com um recobrimento de TiO_2 calcinados a (a) 300 °C (b) 400 °C e (c) 500 °C, e filmes com 1 recobrimento de TiO_2 dopados com 2,0% de nióbio calcinados a (d) 300 °C (e) 400 °C e (f) 500 °C.	67
Figura 50. Ângulo de contato por temperatura para filme fino não dopado e dopado com 2,0% de nióbio.	68
Figura 51. Comparação entre a absorbância da solução de azul de metileno com filme fino de (a) TiO_2 dopado com 2% de nióbio e (b) TiO_2 puro.	69
Figura 52. Degradação do corante azul de metileno com os filmes finos.	70
Figura 53. Cinética de reação de primeira ordem para os filmes finos.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre as propriedades do dióxido de titânio na forma anatásio e rutilo - Adaptado de [14].	3
Tabela 2. Filmes finos produzidos no trabalho com suas diferentes temperaturas de calcinação e número de recobrimentos.	19
Tabela 3. Propriedades físico-químicas das soluções precursoras.	30
Tabela 4. Parâmetros de rede e informações obtidas através dos difratogramas de raios X dos filmes finos calcinados à 500 °C.	36
Tabela 5. Valores de band-gap óptico dos filmes finos de TiO ₂ puro e dopados com 2% de nióbio.	42
Tabela 6. Dados obtidos por elipsometria dos filmes finos com apenas um recobrimento. ...	47
Tabela 7. Dados obtidos por elipsometria para os filmes finos de 2 e 3 recobrimentos.	51
Tabela 8. Dados da função dielétrica e porosidade média para os filmes finos com uma a três camadas.	54
Tabela 9. Dados obtidos por elipsometria e a porosidade média para filmes finos variando concentração de nióbio.	55
Tabela 10. Dados do espaçamento interplanar da fase anatásio obtido através da transformada de Fourier.	66
Tabela 11. Valores dos ângulos de contatos medidos para alguns filmes finos em estudo. ..	67

LISTA DE ABREVIATURAS

TiO ₂	Dióxido de titânio
Nb: TiO ₂	Dióxido de titânio dopado com nióbio
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
UV	Ultra violeta
VIS	Visível
IV	Infravermelho
e ⁻	Elétron
h ⁺	Buraco
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
E _{gap}	Energia do <i>band-gap</i> óptico
Acac	Acetilacetona
EMA	Effective Medium Approximation
ε	Função dielétrica
ε ₁	Função dielétrica real
ε ₂	Função dielétrica imaginária
n	Índice de refração
k	Coeficiente de extinção
α	Absorvidade molar
DRX	Difração de raios X
SE	Elipsometria espectroscópica
AFM	Microscopia de força atômica
HRTEM	Microscopia de transmissão de alta resolução
MSE	Mean Squared Error
FFT	Transformada rápida de Fourier

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Estado da arte	3
1.1.1. Dióxido de Titânio	3
1.1.2. Dopagem do dióxido de titânio	6
1.1.3. Nióbio e sua dopagem no dióxido de titânio	9
1.1.4. Processo sol-gel na produção de filmes finos	10
1.1.4.1. Histórico do processo Sol-Gel	11
1.1.4.2. Mecanismo Sol-gel	12
1.1.4.3. Transição Sol-Gel	13
1.1.4.4. Método dip-coating	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos gerais	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. METODOLOGIA	18
3.1. Preparo das soluções precursoras pelo processo sol-gel	18
3.2. Deposição de filmes finos pelo método <i>dip-coating</i>	19
3.3. Propriedades físico-químicas das soluções precursoras	20
3.4. Difração de raios X	20
3.5. Espectroscopia Ultravioleta visível	20
3.5.1. Método de Tauc para determinação do <i>band-gap</i>	21
3.6. Elipsometria Espectroscópica	23
3.6.1. Modelo de Cauchy e Tauc-Lorentz	25
3.6.2. Effective Medium Approximation (EMA)	26
3.7. Microscopia de força atômica	26
3.8. Microscopia eletrônica de transmissão	27
3.9. Ensaios de aplicação	29
3.9.1. Testes de ângulo de contato	29
3.9.2. Ensaio fotocatalítico	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Propriedades físico-químicas e deposição dos filmes finos	29
4.2. Difração de raios X	32
4.3. Espectroscopia UV-Visível e band-gap óptico	39
4.4. Elipsometria espectroscópica	43
4.4. Microscopia de Força Atômica	58

4.5. Microscopia eletrônica de transmissão	61
4.7. Testes de aplicação	67
4.7.1. Testes de ângulo de contato.....	67
4.7.2. Ensaio fotocatalítico.....	69
5. CONCLUSÕES	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

O cenário atual tecnológico tem avançado de forma consistente com a descoberta de novos materiais e estudos avançados de suas propriedades físicas e químicas para diversas aplicações. Um campo que tem despertado a atenção de pesquisadores e cientistas do mundo todo, é a manipulação de materiais em escala nanométrica.

A nanotecnologia apesar de ter seu uso relatado desde o século 4 d.C, na confecção de vitrais de igrejas Romanas e cálices - utilizando nanopartículas de ouro e prata - apenas nos anos de 1960 os cientistas começaram a compreender melhor este assunto [1]. O termo nanotecnologia foi descrito primeiramente em 1974 pelo Professor Norio Taniguchi, como materiais em escalas atômicas, porém na década de 80 com a invenção do primeiro microscópio eletrônico de tunelamento foi possível identificar as estruturas atômicas que eram tão discutidas [1].

Com os avanços acontecendo rapidamente, novos materiais foram estudados em escala nano, bem como novas propriedades de materiais já conhecidos. Um dos materiais que apresenta destaque é o dióxido de titânio (TiO_2), onde novas propriedades foram observadas pela primeira vez em 1967 e publicadas em 1972 pelo Professor Akira Fujishima, em que o material industrialmente conhecido poderia atuar como fotocatalisador sob ação de radiação ultravioleta [2].

Desde então, a pesquisa sobre o dióxido de titânio se desdobrou de forma extensiva, passando por diversos campos da ciência, como: engenharia, biologia, medicina, física e química [3-5]. Com isso a busca por entender as propriedades do dióxido de titânio começou a avançar exponencialmente. A Figura 1 mostra o número de artigos publicados nas décadas subsequentes à descoberta do Prof. Fujishima.

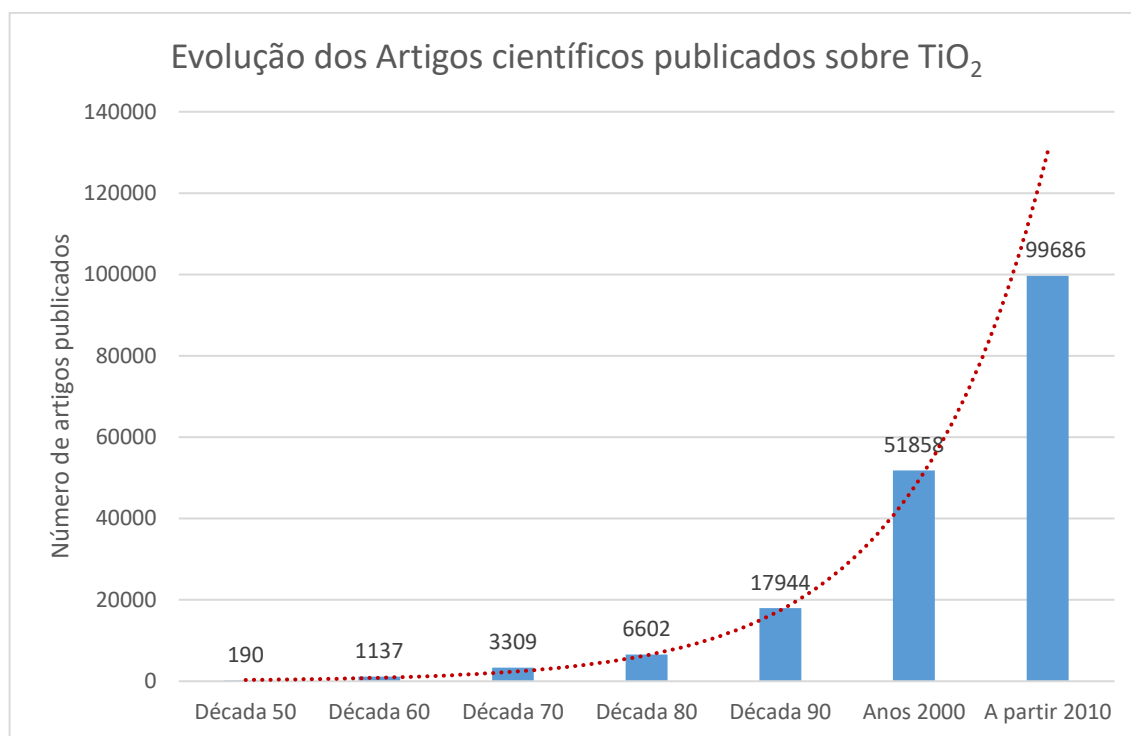


Figura 1. Artigos científicos publicados com o termo TiO₂ no título - Fonte: Portal Periódicos CAPES – Acesso em 13/03/2017.

Atualmente, a pesquisa científica tem avançado para melhorar as propriedades do dióxido de titânio, combinando-o com outros materiais para obter melhores ou novas propriedades. Isto pode ser realizado com a criação de nanocompósitos de matriz cerâmica de TiO₂, ou pela introdução de metais e ametais em seu sistema cristalino, modificando assim suas propriedades físicas e químicas. [6-8]

O interesse pela pesquisa e uso do nióbio tem aumentado, principalmente no Brasil, onde se detêm cerca de 98% de todas as reservas mundiais do mineral contendo o metal, sendo que 90% do volume do metal comercializado tem origem brasileira [9], nesse sentido, o desenvolvimento de materiais utilizando nióbio têm aumentado nos últimos anos.

A baixa utilização do nióbio em outras aplicações pode estar atrelada a sua disponibilidade e custo de reagentes de partida contendo o metal. O custo do alcóxido de nióbio é 10 vezes maior em relação ao de titânio (Sigma Aldrich), fazendo com que suas aplicações sejam limitadas pelo custo. Entretanto, a Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) localizada na região de Araxá, Minas Gerais, produz um complexo de nióbio (oxobisoxalatobisaquoniobato(V) hidratado) solúvel em água, de boa qualidade e baixo custo (50 vezes mais barato que o alcóxido de nióbio).

Portanto é de grande interesse o estudo e a síntese de novos materiais envolvendo este complexo de nióbio buscando novas aplicações e propriedades. Estudos anteriores mostram que a incorporação de nióbio em uma matriz de dióxido de titânio causa melhora em suas propriedades [10-12], porém eles utilizam materiais e técnicas de alto custo. Nesse sentido, o interesse por se obter materiais envolvendo a dopagem de nióbio na matriz de dióxido de titânio têm aumentado, porém com um processo e a utilização de materiais de baixo custo e produzidos no Brasil.

1.1. Estado da arte

1.1.1. Dióxido de Titânio

O titânio é um metal do quarto período e do grupo quatro da tabela periódica, é o segundo metal de transição da tabela periódica, e na sua forma metálica possui distribuição $Ar-3d^24s^2$. Foi primeiramente descoberto em 1791 pelo mineralogista Willian Justin Gregor, na região de Cornualha, no Reino Unido, sendo descoberto no mineral ilmenita ($FeTiO_3$). Em 1795 foi isolado pelo químico alemão Heinrich Klaproth na forma de TiO_2 na fase rutilo [13].

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três fases cristalinas diferentes: anatásio, bruquita e rutilo. A fase rutilo é termodinamicamente mais estável em altas temperaturas, sendo possível, por aquecimento, converter a fase anatásio e bruquita em rutilo [14]. A Tabela 1 mostra diferenças de algumas propriedades físicas e estruturais da fase anatásio e rutilo do dióxido de titânio.

Tabela 1. Comparação entre as propriedades do dióxido de titânio na forma anatásio e rutilo
- Adaptado de [14].

Propriedade	Anatásio	Rutilo
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos na célula unitária (Z)	4	2
Parâmetros de rede (nm)	a = b = 0,3785 c = 0,9514	a = b = 0,4594 c = 0,29589
Volume célula unitária (nm ³)	0,1363	0,0624
Densidade (g.cm ⁻³)	3,894	4,250
Band-gap calculado (eV)	3,23–3,59 (Indireto)	3,02–3,24 (Direto)
Band-gap experimental (eV)	~ 3,2 (Indireto)	~ 3,0 (Direto)

Índice de refração	2,54	2,79
Solubilidade em HF	Solúvel	Insolúvel
Solubilidade em água	Insolúvel	Insolúvel
Dureza (Mohs)	5,5-6	6-6,5
Resistência à compressão (GPa)	183	206

Dorian [14] discute as diferenças entre as duas principais fases do dióxido de titânio, mostrando as diferentes propriedades, estabilidade termodinâmica entre elas, e também discutindo o efeito que a dopagem causa na transição entre as fases.

O dióxido de titânio é um semicondutor bem conhecido e um produto comercial que existe há muitos anos, sendo o seu principal uso como pigmento branco em diversos produtos, tais como tintas, pasta de dente, polímeros e outros. Seu uso como pigmento se iniciou em 1908, na França, cuja fase utilizada é o rutilo, por diversos motivos, tais como grande estabilidade física e química, alto índice de refração e baixo custo de produção [15].

Entretanto, os efeitos discutidos anteriormente na transição de anatásio-rutilo do TiO_2 são observados quando se têm partículas micrométricas no sistema. Estudos mostraram que no dióxido de titânio nanocristalino, os efeitos termodinâmicos são diferentes, fazendo com que em algumas condições a fase anatásio seja predominante [16-18].

Zhang, Ranade e colaboradores [17, 18] discutem que quando o tamanho do cristalito decresce para valores inferiores a 14 nm, a energia livre total da fase rutilo aumenta mais rapidamente que do anatásio, fazendo com que ele tenha uma energia livre maior, tornando assim a fase anatásio estável nessas condições. Estes estudos envolvendo a fase anatásio do dióxido de titânio são de considerável importância - por suas propriedades fotocatalíticas superiores à fase rutilo [4, 19, 20].

Um material semicondutor pode ser estudado em termos da teoria das bandas de energia e sua separação, chamada de banda de energia proibida (band-gap), que pode apresentar energia no comprimento de onda do UV-Visível-IV. A separação entre sua banda de valência (estado mais energético ocupado por elétrons) e sua banda de condução (estado menos energético desocupado por elétrons) está intrinsicamente ligada com as propriedades ópticas e eletrônicas do material.

No sistema semiconductor, sempre que um elétron é excitado por fótons da banda de condução para a banda de valência, ele forma um par elétron-buraco, mostrado na Figura 2, em que ambos podem atuar no mecanismo de fotocatalise.

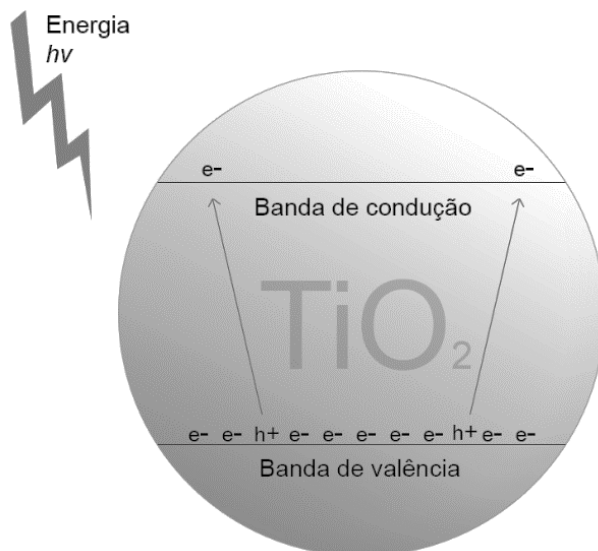


Figura 2. Excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução e a formação do par elétron (e^-) e buraco (h^+) no dióxido de titânio - Imagem do autor.

A fase anatásio tem propriedades fotocatalíticas superiores à fase rutilo devido ao seu maior tempo de recombinação elétron-buraco, isso faz com que o elétron excitado e o buraco tenham maior tempo de vida, possibilitando a ocorrência das reações envolvidas por um maior tempo, aumentando sua eficiência.

O mecanismo fotocatalítico pode ser representado pelas equações 1, 2 e 3:



A formação de radicais hidroxila, que são altamente reativos, possibilita que eles entrem em contato com substâncias orgânicas e realizem sua oxidação, entretanto vale ressaltar que as reações ocorrem de forma simultânea e muitas vezes existe uma competição entre elas [21-25]. Essas propriedades fotocatalíticas geram diversas aplicações para o TiO_2 na fase anatásio, como descontaminação de poluentes orgânicos [26-29], atividade antimicrobiana [30-33], superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas [34, 35], células fotovoltaicas [36-38] dentre outras [39-41].

No sentido de modular as diferentes propriedades do dióxido de titânio, é importante entender as dimensões físicas e formatos no quais os materiais são produzidos. Materiais com diferentes dimensões apresentam diferentes propriedades, como por exemplo, uma nanopartícula isolada é considerada um material de dimensão zero, e isso faz com que ela tenha elevada área superficial específica, podendo ser mais eficiente para fotocatálise [4, 5].

Materiais de dióxido de titânio que tem atraído grande interesse, são materiais bidimensionais (2D), como por exemplo os filmes finos. Filmes finos de dióxido de titânio são especialmente interessantes devido as suas propriedades, como grande adesão à diversos tipos de substratos, controle da rugosidade superficial, propriedades auto-limpantes e outras [4].

Essas propriedades físicas dos filmes finos de TiO_2 fazem com que o material tenha diversas aplicações, tais como recobrimentos para superfícies auto-limpantes e antimicrobianas [33, 38, 42-44], superfícies hidrofílicas e superhidrofílicas [34, 35, 45], utilização em membranas [41], sensor de gases [39] e células solares [46-49].

1.1.2. Dopagem do dióxido de titânio

Um dos assuntos de grande interesse nas ciências dos materiais é a criação de defeitos na estrutura cristalina dos materiais. Esses defeitos mudam suas propriedades, sendo de grande importância entender como eles acontecem e como podem influenciar nas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e outras [50].

Diversos tipos de dopagem no dióxido de titânio têm sido extensivamente estudados aos longos dos anos, mostrando que apesar das interessantes propriedades do material, a criação de defeitos na sua estrutura cristalina tem atraído interesse na pesquisa, como é possível observar na Figura 3:

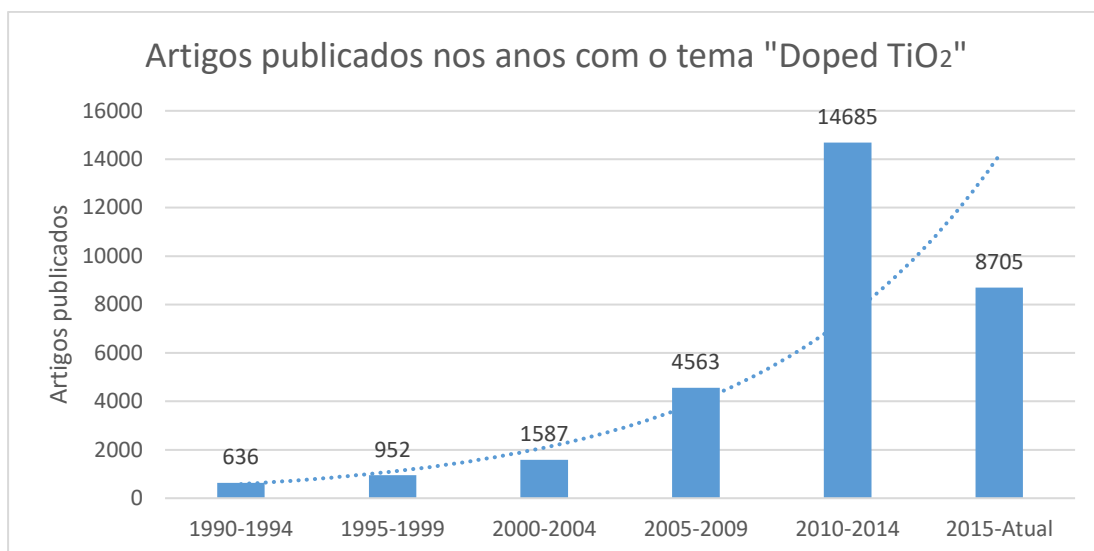


Figura 3. Artigos publicados com o tema "Doped TiO₂" no título - Fonte: Portal Periódicos CAPES – Acesso em 15/03/2017

A Figura 3 nos mostra que apesar das descobertas de Fujishima na década de 60 e 70, apenas nos últimos 10 anos o estudo do tema sobre a dopagem do dióxido de titânio tem mostrado maior impacto em termos de publicações, mostrando a relevância atual do tema e a boa perspectiva de mais estudos nessa área.

Quando se realiza a dopagem do TiO₂ com outros metais do bloco d, muitas vezes se diminui o *band-gap* e também se aumenta o tempo de recombinação do par elétron-buraco no material, sendo um fotocatalisador mais eficiente [51].

A dopagem do TiO₂ pode ser realizada com substâncias metálicas do bloco d, como Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe dentre outros [14, 51-56], bem como dopagem na estrutura do TiO₂.

com elementos do bloco p, tais como N, P, C, S, B, F e I [6, 14, 51, 53, 54, 57-59], cada uma delas fornecendo novas propriedades, colorações e aplicações.

Dentre essas diversas aplicações do TiO₂ podemos destacar a mudança de sua atividade fotocatalítica quando dopado com elementos do bloco P, onde um estudo detalhado realizado por Dozzi [60] mostra como os elementos se inserem na rede cristalina do dióxido de titânio, como modificam o *band-gap*, os tipos de defeitos criados por cada elemento e como sua atividade fotocatalítica é modificada.

Um estudo realizado por Zaleska [51], discute a inserção de metais e ametais na estrutura do dióxido de titânio, dando ênfase nas dopagens realizadas com metais e os diversos métodos de sínteses que podem ser utilizados: sol-gel, deposição química a vapor (CVD), ablação à laser, implantação de íon e outros [7, 54, 61-64].

Outros estudos recentes mostram essas diversas aplicações e mudanças de propriedades, como a utilização de materiais dopados de TiO_2 para descontaminação de poluentes orgânicos [26, 59, 65], utilização como sensor de gases [57, 66, 67], materiais para separação da água em hidrogênio e oxigênio [54, 68, 69], materiais com propriedades elétricas e ópticas diferentes [61, 70-72], utilização em dispositivos eletrônicos [73] e células fotovoltaicas [37, 74, 75].

Uma revisão realizada com dados obtidos experimentalmente e publicada por Hanaor e colaboradores mostra que a dopagem de outros elementos na matriz de TiO_2 pode causar a inibição ou a promoção da transição de fase entre anatásio e rutilo [14], mostrando que esse fenômeno está diretamente ligado com o raio iônico e a valência dos átomos, como mostrada na Figura 4:

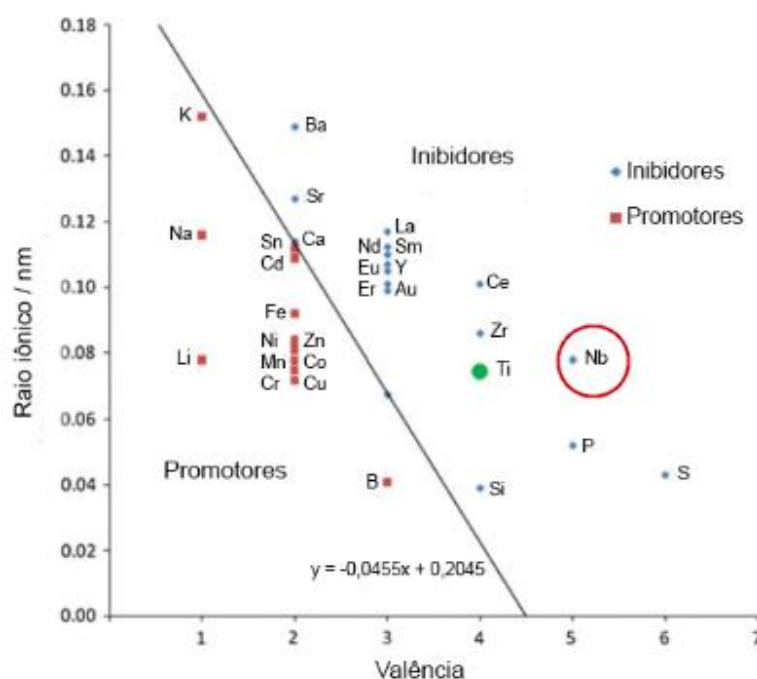


Figura 4. Elementos de dopagem no TiO_2 - Inibidores e promotores da transição de fase anatásio e rutilo - Imagem adaptada de [14].

Na Figura 4 vemos que o nióbio é um inibidor da transição de fases entre anatásio e rutilo. Nesse sentido, é de grande importância entender as propriedades que a inserção do nióbio na rede cristalina do dióxido de titânio traz, uma vez que é um cátion inibidor, possui raio iônico próximo do Ti^{4+} (0,605 nm para o Ti^{4+} e 0,640 nm para o Nb^{5+}) e mais rico em elétrons [76].

1.1.3. Nióbio e sua dopagem no dióxido de titânio

O nióbio é um metal que possui uma utilização relativamente recente, sendo incorporado na tabela periódica pela IUPAC apenas nos anos 1950, mesmo tendo sido descoberto em 1801 [77]. Como dito anteriormente, o Brasil detém cerca de 98% das reservas minerais mundiais de nióbio, porém a utilização do metal em aplicações cerâmicas tem sido pouco estudada, sendo mais utilizada na confecção de ligas metálicas especiais para a indústria da aviação, petrolífera, naval e outras [77].

Tendo isso em vista, o nióbio se torna um metal importante para estudo e agregação de valor com sua utilização em novos materiais. Com isso, o estudo da dopagem do TiO_2 com o nióbio tem atraído interesse nos últimos anos, como é possível observar na Figura 5:

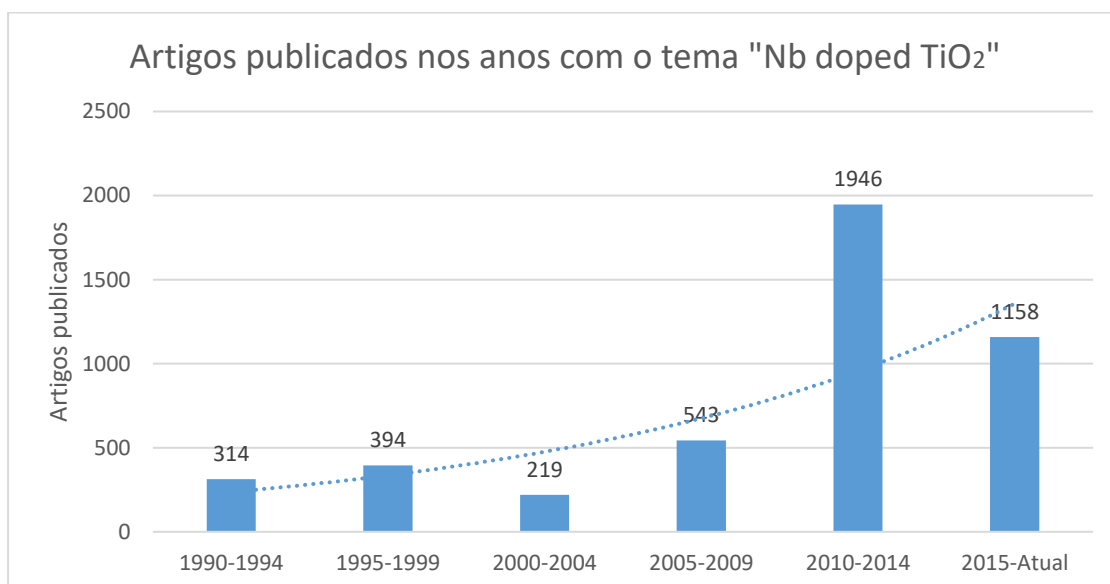


Figura 5. Artigos publicados com o tema "Nb doped TiO_2 " no título - Fonte: Portal Periódicos Capes - Acesso em 21/03/2017

Apesar de uma queda nas publicações durante os anos de 2000 e 2004, houve um crescimento acentuado nos anos subsequentes, mostrando o interesse da pesquisa no estudo da dopagem de nióbio na matriz de dióxido de titânio.

Um estudo relativamente recente realizado por Kamisaka e colaboradores [78] utilizando a técnica DFT (*Density functional theory*), elucidou a estrutura e as propriedades eletrônicas da dopagem do nióbio na matriz de dióxido de titânio anatásio, sendo estudado quatro tipos de estruturas: anatásio puro, nióbio substituindo o titânio na rede, presença de oxigênio intersticial e vacâncias de oxigênio.

Um modelo teórico da substituição do titânio pelo nióbio na célula unitária pode ser observado na Figura 6:

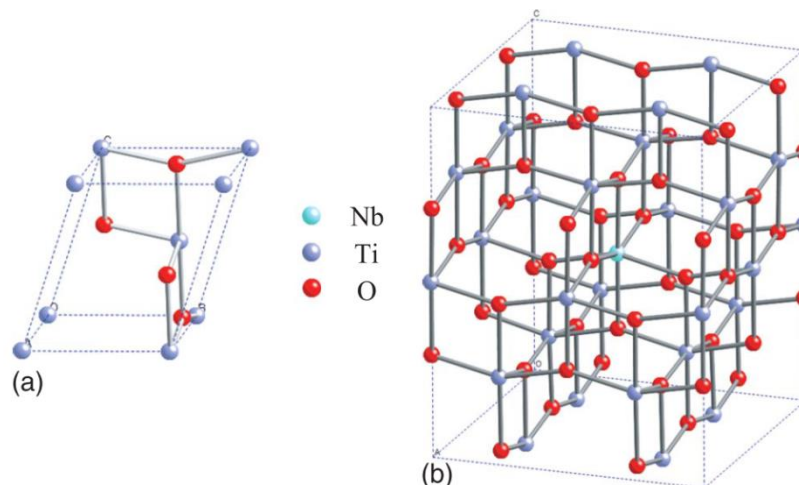


Figura 6. (a) Célula unitária do TiO₂ anatásio e (b) Célula unitária (2x2x2) do TiO₂ anatásio dopado com nióbio - Figura retirada de [78].

No estudo realizado, Kamisada e colaboradores [78] mostram que a substituição do nióbio no lugar do titânio, causa o aumento dos parâmetros de rede e das ligações interatômicas entre nióbio e oxigênio na ordem de 0,5-1,2% em relação à célula unitária sem a dopagem.

Apesar das mudanças nas distâncias das ligações e volume da célula, a mudança na estrutura de banda causada é bem pequena, demonstrando que há uma maior densidade de estados na banda de condução do material dopado [78].

Com essa crescente importância de elucidar sobre a estrutura e suas possíveis aplicações, diversos artigos científicos têm tratado principalmente sobre as aplicações que podem ser realizadas com o Nb:TiO₂, sendo algumas delas: propriedades elétricas [72, 79-81], magnéticas [82], fotocatalíticas e estudos de *band-gap* [28, 83-85], utilização em sensores de gases e outras substâncias [57, 86, 87], células fotovoltaicas [12, 52, 74, 75] e outras aplicações [11, 88, 89].

Porém a literatura ainda carece de estudos na parte de caracterização física e química dos materiais, inclusive um estudo aprofundado das propriedades ópticas de filmes finos relacionados à dopagem de nióbio na matriz de dióxido de titânio, para que haja melhor entendimento da utilização desses materiais e suas potenciais aplicações.

1.1.4. Processo sol-gel na produção de filmes finos

A deposição de filmes finos é um processo que vem sendo estudado ao longo dos anos. Diversas técnicas são utilizadas na sua deposição, tais como *sputtering* e suas vertentes, como feixe de íons, por plasma, por pulso de alta energia, deposição química de vapor, aspersão térmica por plasma, sol-gel e outras [90].

Dentre todas as técnicas citadas o método sol-gel se destaca por não ter a necessidade de se trabalhar em altas temperaturas e a utilização de grandes fontes de energia, sendo uma técnica com custo energético baixo. A técnica sol-gel gera inicialmente materiais amorfos e com grande carga de matéria orgânica em sua matriz. Após tratamento térmico é possível obter materiais porosos e nanocristalinos, com diferentes propriedades físicas [91].

O processo sol-gel possui algumas vantagens frente as outras, como citado anteriormente, o baixo custo energético, o bom controle da espessura dos filmes finos, bom controle da porosidade e índice de refração dos filmes finos, facilidade de manipulação e confecção dos filmes, capacidade de deposição em diversos tipos de substratos (vidros, metais, plásticos e outros) e a produção em alta escala em grandes substratos. As desvantagens da técnica sol-gel são poucas, tais como o alto custo dos alcóxidos metálicos utilizados, dificuldade na estabilização da solução precursora e sua toxicidade [91].

1.1.4.1. Histórico do processo Sol-Gel

O processo sol-gel teve seu início com Elbemen em 1840, que sintetizou o primeiro alcóxido metálico através do cloreto de silício (SiCl_4), e observou a gelificação do sol ao expor o alcóxido ao ambiente. Porém o processo sol-gel foi ignorado por cerca de 100 anos até que suas aplicações fossem descobertas em 1930, quando Geffcken viu que os alcóxidos metálicos poderiam ser utilizados na confecção de óxidos. Esse processo foi desenvolvido pela empresa *Schott glass* na Alemanha.

Com o aumento do interesse no processo sol-gel, Graham observou que a adição de água favorecia a formação do gel, evidenciando que as reações que ocorriam no processo eram uma polimerização inorgânica, e gerava um gel formado por uma rede sólida preenchida por líquidos. Com o avanço dos estudos, o processo sol-gel do silício foi o primeiro a ser extensivamente estudado, e em 1932 foi possível sintetizar os primeiros aerogéis por secagem supercrítica, realizada por Kistler [91].

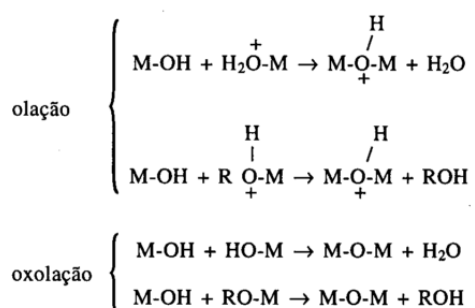
Entretanto, apenas nos anos de 60 e 70 o processo sol-gel teve forte atenção industrial, quando as empresas produtoras de materiais cerâmicos começaram a produzir em grande escala fibras e partículas cerâmicas através de alcóxidos metálicos; e também vidros especiais utilizando a tecnologia sol-gel. Os últimos produtos sol-gel a serem produzidos foram os monólitos, que na época acharam ser de pouco uso, por ter grande porosidade e consequentemente propriedades mecânicas inferiores às cerâmicas densas. Porém no fim da década de 80 foram extensivamente utilizados como sensores de gases, materiais adsorventes e outras aplicações [91, 92]

1.1.4.2. Mecanismo Sol-gel

No processo sol-gel, o “sol” é formado por uma dispersão de partículas coloidais, ou seja, partículas com dimensões entre 1 e 100 nm, estável em um fluido, enquanto o “gel” é definido como um sistema com uma estrutura rígida formada pela polimerização das partículas coloidais na suspensão, criando uma estrutura interligada com líquido nos interstícios. A formação da rede é baseada na hidrólise e polimerização inorgânica do material, que ocorrem simultaneamente, onde a principal característica do processo sol-gel é a existência de um alcóxido metálico dissolvido em um solvente orgânico [92].

As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte forma:

- A hidrólise do precursor, com a formação das ligações M-OH; essa hidrólise é obtida através da reação do precursor com a solução alcóolica, devida também a variação de pH da solução. Essa hidrólise também pode ocorrer devida a adição de água no meio, onde as possíveis reações são:
 - $[M(OH_2)]^{z+} \leftrightarrow [M-OH]^{(z-1)+} + H^+ \leftrightarrow [M=O]^{(z-2)+} + 2H^+$
- As reações de condensação que podem ocorrer através da olação e da oxalação, como mostrado:



- Simultaneamente as reações de condensação, ocorrem as reações de polimerização e a formação de uma extensa cadeia polimérica inorgânica.

A etapa de condensação pode ser catalisada tanto por reações ácidas e básicas, tendo cinéticas diferentes para cada tipo de rota e gerando materiais diferentes em tamanho de partícula e forma, divididas em quatro classes principais:

- Estruturas lamelares ordenadas, incluindo géis monofásicos;
- Redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada;
- Redes poliméricas formadas através da agregação física, predominantemente desordenadas;
- Particulados (coloidais) com estruturas desordenadas.

Todas as reações ocorrem de forma simultânea, e após a etapa de polimerização e envelhecimento da solução, ocorre a transição para a fase gel, que será melhor discutida no item 1.1.4.3.

1.1.4.3. Transição Sol-Gel

A transição sol-gel difere muito de uma simples transição de um líquido para seu estado sólido. O sol é caracterizado por ser uma solução cuja viscosidade pode ser aumentada a partir de catalisadores e envelhecimento adequados, até o ponto em que há a formação completa de uma rede tridimensional, formando o gel, que é uma fase com características elásticas.

Existem diferenças entre a fase gel (elástica) e a precipitação de partículas: no precipitado o índice de refração e a densidade são superiores à da fase líquida, o que não ocorre na fase gel, onde o índice de refração e a densidade são muito próximos ou iguais ao da fase líquida [91]. A Figura 7 mostra as etapas do processo da transição sol-gel:

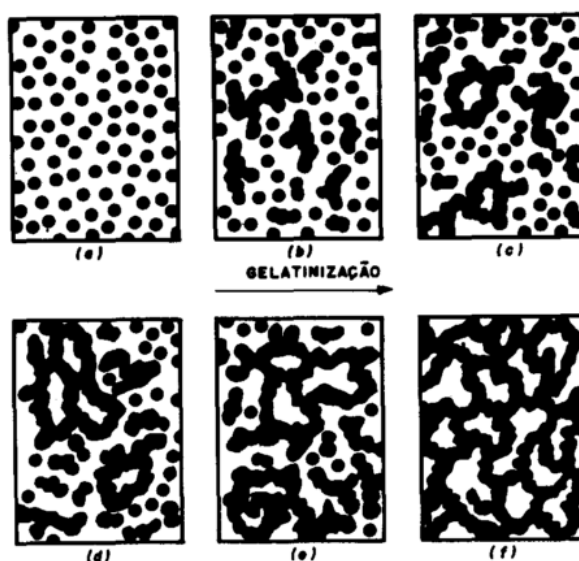


Figura 7. Transição do sol (a) para a fase final gel (f) - Imagem retirada de [92].

O sistema inicial na Figura 4(a) é constituído de partículas coloidais dispersas no líquido, e com a adição de um catalisador ácido ou básico, há a formação das espécies intermediárias, com a agregação dessas partículas, até chegar em uma rede tridimensional bem estruturada, que é observada na Figura 4(f).

Em muitas aplicações a transição sol-gel pode levar a uma limitação. Na confecção de filmes finos é necessário manter a estabilidade do sol com as partículas dispersas e uma viscosidade entre 2 e 10 cP. Portanto é de extrema importância a adição de substâncias na solução que possam interferir no processo de polimerização e na posterior gelificação do sol.

Essas substâncias normalmente funcionam como agentes quelantes que se ligam ao alcóxido metálico, evitando as reações de gelificação antes da deposição [91-93].

Um dos alcóxidos metálicos utilizado na síntese de soluções precursoras de filmes finos é isopropóxido de titânio, visto na Figura 8:

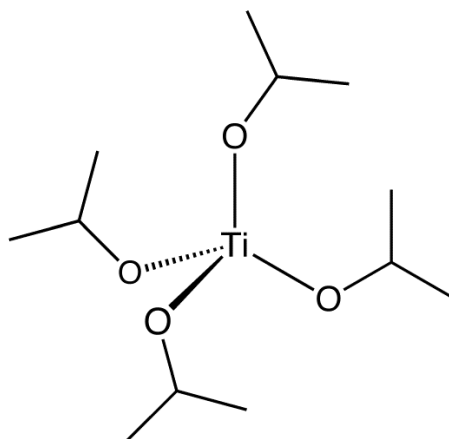


Figura 8. Estrutura do isopropóxido de titânio(IV) – Precursor para o TiO_2 - Fonte do próprio autor.

Apesar da facilidade de trabalho, o isopropóxido de titânio é um material que possui alta carga parcial positiva no titânio, fazendo com que sua susceptibilidade a sofrer as reações de polimerização e gelificação sejam grandes. Por isso um agente quelante bastante utilizado é a acetilacetona (acac), que se liga ao titânio, retardando assim as reações, como pode ser observado na Figura 9:

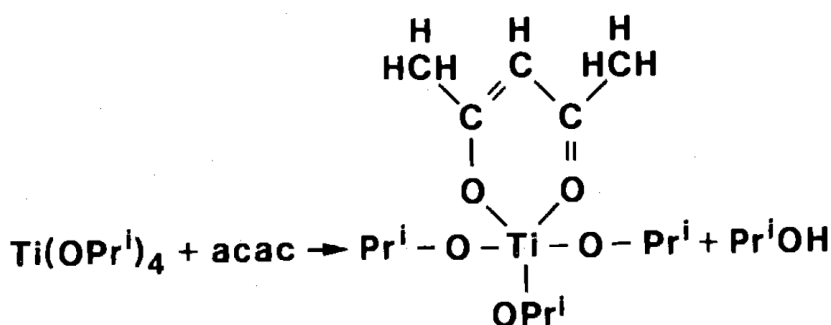


Figura 9. Reação entre o alcóxido de titânio e a acetilacetona - Figura retirada de [91].

Porém, uma adição demasiada de acetilacetona gera um impedimento excessivo do sítio de titânio, fazendo com que o sol tenha uma viscosidade baixa, insuficiente para a formação de filmes finos. Para isso é necessário equilibrar bem a relação molar entre o alcóxido, acetilacetona e água na solução.

A água tem um papel importante no processo, pois acelera as reações de polimerização e gelificação do sol, fazendo com que a solução tenha um aumento significativo

de viscosidade. A relação entre a concentração da água e do metal (H₂O:M) é conhecida como fator r, cujo aumento em seu valor aumenta a velocidade das reações de hidrólise e condensação.

1.1.4.4. Método dip-coating

O método dip-coating consiste em mergulhar o substrato na solução precursora e retirá-lo com uma velocidade constante, enquanto a deposição ocorre devido a evaporação do solvente, policondensação e a interação do material com o substrato, como observado nas Figura 10 e 11. A espessura do filme tem dependência com as propriedades físico-químicas da solução, como descrito na equação 4 [94]:

$$h = 0,94 \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (4)$$

Onde h é a espessura do filme, η é a viscosidade da solução precursora, U_0 é a velocidade de retirada do método *dip-coating*, γ é a tensão superficial da solução precursora, ρ é a densidade da solução e g é a aceleração da gravidade.

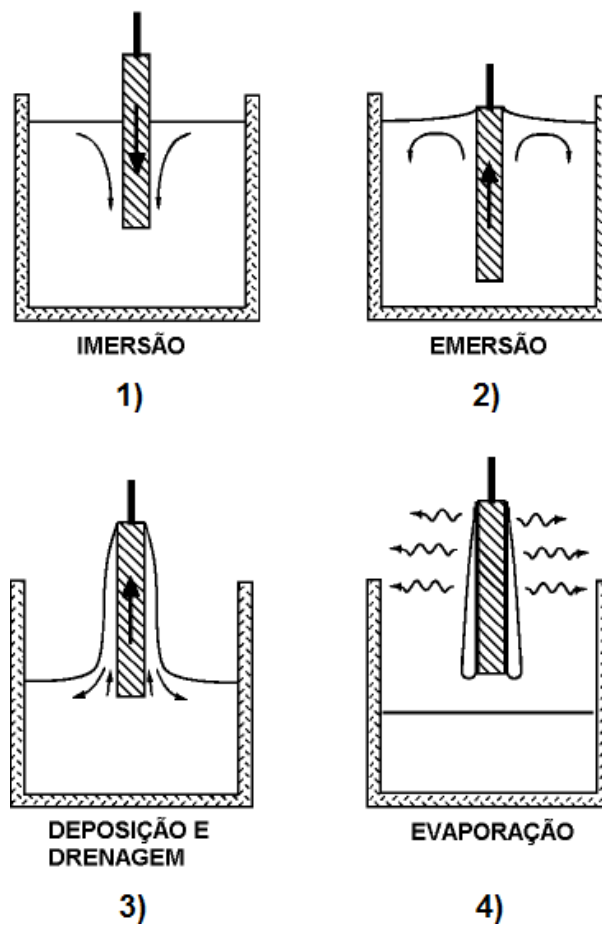


Figura 10. Etapas do método dip-coating - Imagem adaptada de [91].

Na Figura 11 é possível observar com mais detalhes o processo 3) mostrado na Figura 10, os fenômenos que ocorrem simultaneamente durante a deposição e a drenagem do solvente.

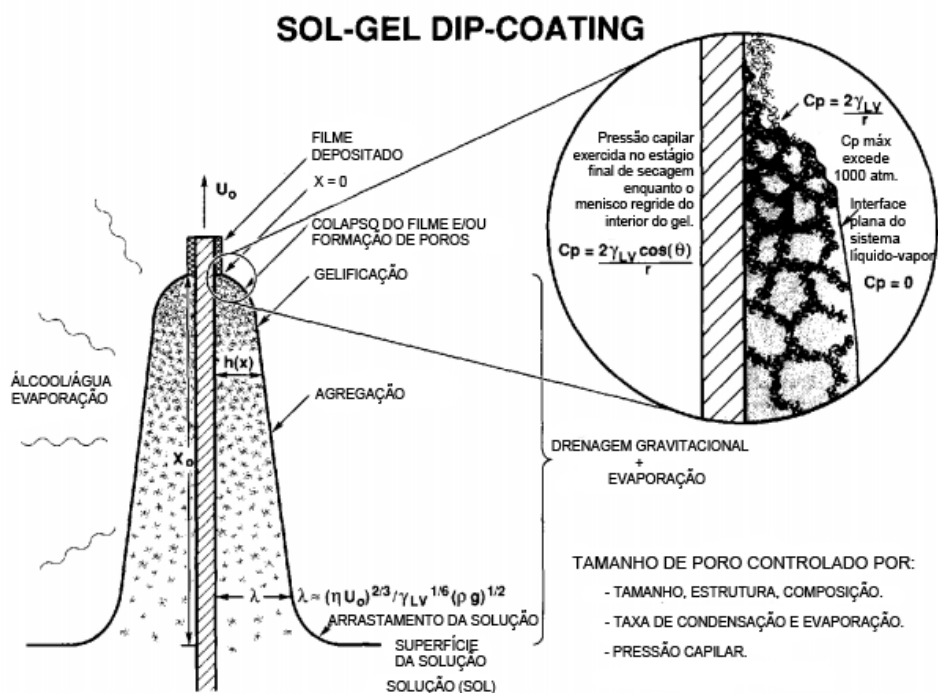


Figura 11. Processo de deposição de filmes utilizando o método *dip-coating* usando síntese sol-gel – Imagem adaptada de Brinker et. al 1991 [94].

Durante a deposição do filme no substrato, as espécies poliméricas inorgânicas são concentradas na superfície do vidro devido a evaporação do solvente, ocorrendo a interação física e química entre os átomos do substrato e das cadeias poliméricas. A concentração da solução aumenta drasticamente na interface substrato-solução, fazendo com que as espécies poliméricas se aproximem, favorecendo as reações de condensação, e com isso formando uma camada de filme fino na forma de gel sob o substrato. O ponto de gelificação do filme fino é considerado suficiente quando ele tem rigidez suficiente para resistir à força gravitacional [91, 94, 95].

O filme fino formado sobre o substrato ainda possui grande quantidade de matéria orgânica entre a rede formada (como um gel) e por isso é necessário um tratamento térmico de secagem para a remoção dos solventes presentes. Normalmente esse processo de secagem se dá entre cada deposição do filme fino no substrato, e após a deposição final é realizada um processo de calcinação para se remover toda matéria orgânica e água presente no filme fino. Esse processo de calcinação gera filmes finos com espessura controlável, alta porosidade, formação de nanoestruturas e diferentes morfologias [91, 94, 95].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Esse trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de filmes finos a base de dióxido de titânio dopado com nióbio preparados pelo método sol-gel visando o estudo de suas propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas e aplicações acerca da atividade fotocatalítica e hidrofiliabilidade dos recobrimentos produzidos.

2.2. Objetivos específicos

1. Desenvolver uma solução precursora de dióxido de titânio dopado com nióbio a partir de alcóxidos metálicos e um complexo de nióbio de baixo custo.
2. Investigar e adequar as propriedades físico-químicas das soluções e condições operacionais para deposição dos filmes através do método *dip-coating*.
3. Estudar o mecanismo de dopagem do nióbio na matriz do dióxido de titânio, avaliando a morfologia e estrutura dos filmes finos formados.
4. Estudar a influência da espessura, temperatura e atmosfera de calcinação dos filmes finos, com e sem dopante, nas propriedades ópticas, eletrônicas e físicas, buscando otimizar e apontar as melhores condições para diferentes aplicações.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo das soluções precursoras pelo processo sol-gel

As formulações das soluções de dióxido de titânio já foram estudadas pelo Grupo de Materiais Nanoestruturados em diversos outros trabalhos. As soluções precursoras preparadas pelo método sol-gel devem possuir características específicas para que sejam aplicáveis a filmes finos, por isso é necessário um bom controle de propriedades físico-químicas como pH da solução, sua viscosidade e densidade. As sínteses de todas as soluções foram feitas em condições similares com as mesmas proporções molares de reagentes, sendo elas 2,2/115/1/11,3/1,9 de isopróxido de titânio (Sigma-Aldrich, 97%), álcool isopropílico (NEON, 99,9%), ácido acético glacial (Synth, P.A), ácido clorídrico (Synth, 37% m/m) e acetilacetona (Merck, 99%), respectivamente.

Na preparação do Nb:TiO₂ vários testes foram desenvolvidos para se obter a formulação ideal. Na síntese da solução contendo nióbio, uma solução aquosa do complexo oxobisoxalatobis-aquoniobato(V) hidratado (NH₄.[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].(H₂O)_x - doado pela Companhia Brasileira de Minas e Metalurgia – CBMM) foi preparada na concentração de 75 g.L⁻¹. Essa solução foi misturada com a solução precursora do óxido de titânio, variando a

concentração de nióbio de Nb:Ti de 1 a 5% (razão atômica em relação ao titânio). As proporções molares dos outros reagentes se mantiveram constantes em relação à solução sem dopante.

3.2. Deposição de filmes finos pelo método *dip-coating*

A grande dependência do método com a velocidade de retirada é crucial para a fabricação de filmes com boas propriedades ópticas, partículas pequenas e baixa opacidade [93-95], por isso foi realizado um estudo em que se variou a concentração de nióbio na amostra (0; 2,5 e 5 % mol/mol), que foram depositados utilizando-se quatro velocidades diferentes de retirada ($0,08 \text{ cm.s}^{-1}$; $0,15 \text{ cm.s}^{-1}$; $0,22 \text{ cm.s}^{-1}$ e $0,37 \text{ cm.s}^{-1}$).

Os filmes foram depositados em substrato de vidro convencional da marca Global Glass. Os substratos foram previamente tratados com uma mistura de água e sabão alcalino, enxaguados com água em abundância, banho de ultrassom com água destilada durante quinze minutos e outro banho de ultrassom com álcool etílico por quinze minutos, os substratos foram retirados e secados em estufa sob atmosfera normal a 80°C durante vinte minutos.

A deposição dos filmes ocorreu posteriormente ao tratamento dos substratos, com uma secagem em estufa a 80°C durante dez minutos entre cada deposição. Após a deposição dos filmes eles foram tratados termicamente na temperatura previamente estabelecida (Tabela 2).

A Tabela 2 traz um resumo dos filmes finos produzidos nesse trabalho.

Tabela 2. Filmes finos produzidos no trabalho com suas diferentes temperaturas de calcinação e número de recobrimentos.

Filme fino	Substrato	Temperatura de tratamento térmico / $^\circ\text{C}$	Número de recobrimentos
TiO_2	Vidro	200 a 500	1, 2, 3 e 5
(0,5%)Nb: TiO_2	Vidro	200 a 500	5
(1%)Nb: TiO_2	Vidro	200 a 500	5
(2%)Nb: TiO_2	Vidro	200 a 500	1 a 3
(2,5%)Nb: TiO_2	Vidro	500	1
(3%)Nb: TiO_2	Vidro	200 a 500	5
(5%)Nb: TiO_2	Vidro	500	1

3.3. Propriedades físico-químicas das soluções precursoras

No método sol-gel, é de grande importância o controle das propriedades físico-químicas da solução [95]. O controle de pH das soluções se deu de maneira qualitativa, em que ele foi monitorado em todas etapas da síntese utilizando uma fita de pH da MCororpHast™ (Merck, Alemanha), na faixa de 0 – 14, bem como o valor final do pH da solução estável.

Foram realizadas medidas de densidade das soluções precursoras após a síntese, onde foi utilizado um picnômetro de 5 mL. As medidas de viscosidade relativa foram realizadas usando um viscosímetro de Ostwald-Fenske. A técnica consiste em medir o tempo de escoamento de um líquido padrão com densidade e viscosidade conhecida (comumente a água) e medir o tempo de escoamento do fluido estudado. De posse da equação 5, é possível calcular a viscosidade relativa do fluido em questão:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{t_1 \rho_1}{t_2 \rho_2} \quad (5)$$

Onde n é a viscosidade, t é o tempo medido e ρ é a densidade de cada fluido em questão.

3.4. Difração de raios X

A determinação da fase cristalina presente nos filmes finos foi realizada utilizando a técnica de difração de raios X. As análises foram realizadas em um equipamento SHIMADZU XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER, no Departamento de Química da UFMG e no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, utilizando um tubo de cobre a 40 kV e faixa de análise 2θ de 20° a 80° , no modo “step scan”, com step de $0,02^\circ$, tempo de coleta de 3 segundos, com acessório para filme fino e ângulo rasante de $0,9^\circ$.

Todas as análises de difração de raios X foram comparadas a uma base de dados internacional utilizando o software Search-Match da Crystallographica.

3.5. Espectroscopia Ultravioleta visível

Espectros de ultravioleta visível (UV-Vis) foram realizados em um equipamento Carry 100 Bio, na faixa de comprimento de onda entre 200 – 800 nm, no modo transmitância. As amostras de filmes finos foram posicionadas verticalmente com ângulo de 0° em relação à

normal do plano de apoio do equipamento, a abertura da fenda foi de 2,0 nm com uma velocidade de análise de 400 nm.min⁻¹.

3.5.1. Método de Tauc para determinação do *band-gap*

Para a determinação do band-gap ótico (E_{gop}) dos filmes finos foi utilizado o método de Tauc [96]. O band-gap é uma medida de energia em materiais semicondutores onde ocorre a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução do material. Esta transição pode ser permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta. Dois band-gaps podem ser medidos, o óptico (calculado neste trabalho) e o elétrico, onde a diferença entre eles estão nas forças coulombianas presentes no band-gap eletrônico, que fazem com que a energia para excitação e estabilização da transição seja superior ao do band-gap óptico.

O método de Tauc consiste em plotar um gráfico da energia do fóton incidente ($h\nu$) pela absortividade molar (α) do material vezes a energia do fóton incidente elevado a um expoente n que depende da transição eletrônica do material, como na equação 6:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_{gap})^n \quad (6)$$

Onde $n = 1/2$ para transições diretas permitidas, $n = 3/2$ para transições diretas proibidas, $n = 2$ para transições indiretas permitidas e $n = 3$ para transições indiretas proibidas.

Após a construção da curva de Tauc, uma regressão linear na região de excitação é feita para se obter a energia referente ao band-gap óptico, como é possível observar na Figura 12.

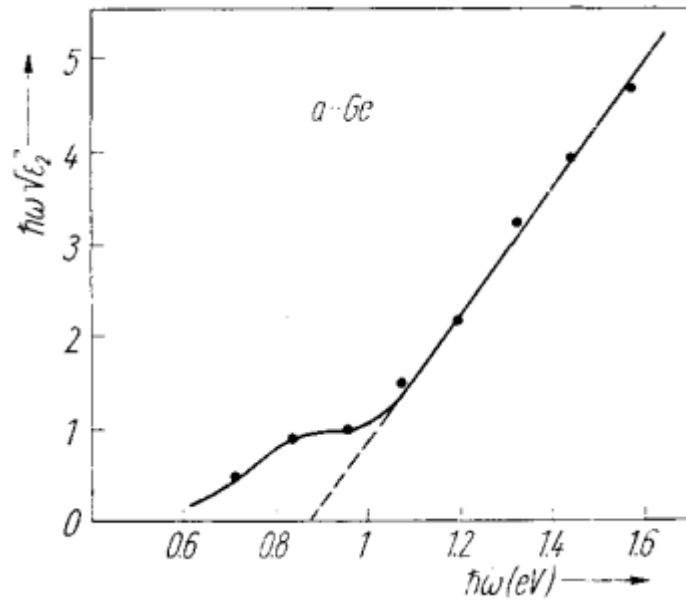


Figura 12. Curva de Tauc para determinação do band-gap de materiais semicondutores – Imagem extraída do artigo original [96].

Para a determinação da absortividade molar em filmes finos, é necessário realizar operações matemáticas, onde a espessura do filme deve ser conhecida. Pela lei de Beer-Lambert temos que a absorbância de um material é:

$$A = \alpha lc \quad (7)$$

Onde A é a absorbância, α é a absortividade molar, l é o caminho ótico e c a concentração. Em filmes finos, o caminho ótico é a espessura do filme e a concentração pode ser considerada como uma unidade, por se tratar de uma amostra sólida. Como a absorbância é igual ao negativo do logaritmo da transmitância, tem-se:

$$\alpha = -\frac{\log(T)}{l} \quad (8)$$

A espessura do filme é dada em cm e o valor da absortividade molar em cm^{-1} . Porém, para realizar o cálculo, é necessário levar em conta a transmitância do substrato de vidro, sendo realizada uma análise de transmitância separada e então retirada do espectro obtido do filme fino, como mostra a equação:

$$\alpha = -\frac{\log\left(\frac{T_{\text{amostra}}}{T_{\text{vidro}}}\right)}{l} \quad (9)$$

3.6. Elipsometria Espectroscópica

Medidas de elipsometria foram realizadas para se obter as propriedades óticas dos filmes finos (índice de refração e coeficiente de extinção) e determinar alguns parâmetros de interesse, como espessura do filme, rugosidade e band-gap.

A espectroscopia elipsométrica é uma técnica de medida indireta e se baseia na incidência de uma luz monocromática de comprimento de onda e polarização conhecida, cuja mudança de polarização da luz é medida após ser refletida pelo material, como observado na Figura 13. Essa mudança de fase (Δ) e amplitude (Ψ) na luz incidente depende de diversos fatores, como a espessura, rugosidade, índice de refração e coeficiente de extinção (que está diretamente ligado com a quantidade de luz absorvida pelo material) da amostra.

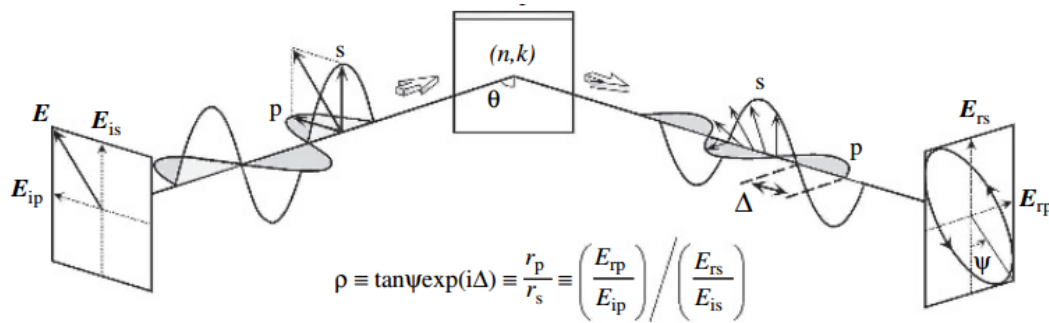


Figura 13. Esquema do funcionamento da técnica de elipsometria - Imagem retirada de [97].

Com auxílio de modelos matemáticos adequados é possível modelar os dados experimentais obtidos, e assim obter informações acerca das propriedades óticas do material, bem como espessura, rugosidade, band-gap e outros dados [97], como podemos observar na Figura 14.

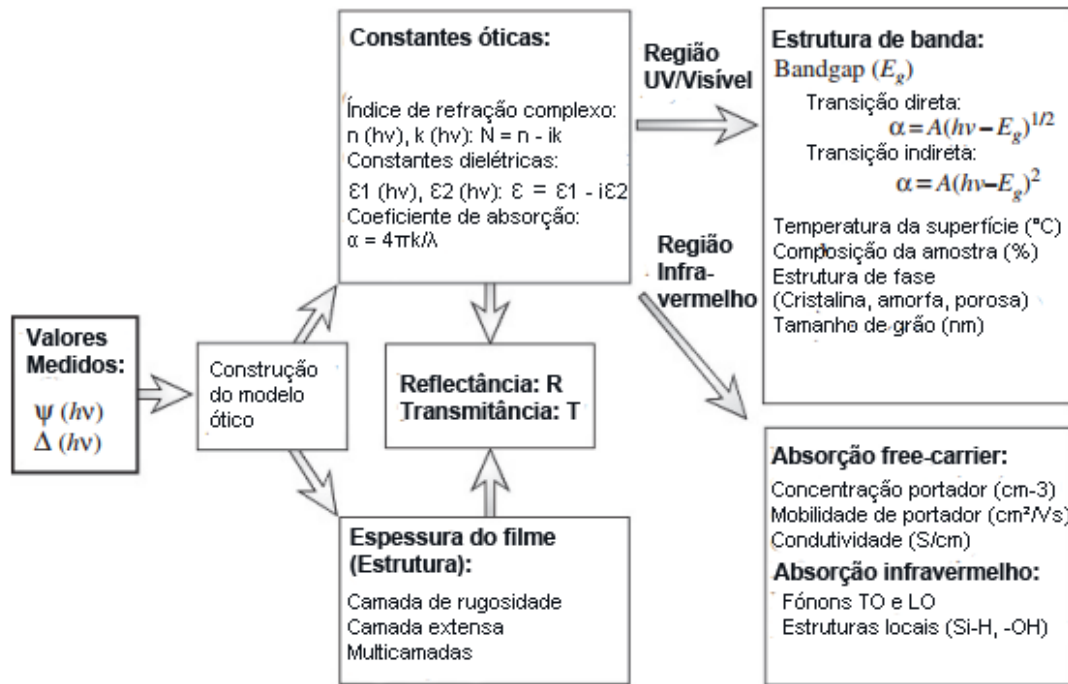


Figura 14. Dados que podem ser obtidos por elipsometria - Figura adaptada de [97].

As medidas foram realizadas em um espectrômetro M2000 com compensador de rotação e os dados experimentais foram analisados no software Complete EASE da companhia J. Woollam.

Todos os dados experimentais foram obtidos entre os comprimentos de onda de 240 – 1700 nm. Para todas as amostras, os espectros de Psi-Delta (Ψ, Δ) foram obtidos em modo de alta resolução em quatro ângulos diferentes, 50°, 55°, 60° e 65°, que permite deixar a análise mais robusta por analisar em quatro ângulos diferentes. A escolha do ângulo foi determinada através do ângulo de Brewster do vidro, que é cerca de 56°. Foram realizadas duas análises em valores inferiores ao ângulo e duas análises em ângulo superior ao de Brewster.

O erro mínimo quadrado (EMQ) é determinado como a diferença entre o modelo calculado e o valor experimental obtido:

$$EMQ = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_{modelo} - X_{experimental})^2 \quad (10)$$

O EMQ foi calculado em relação aos parâmetros N, C e S, onde N é $\cos(2\Psi)$, C é $\sin(2\Psi)\cos(\Delta)$ e S é $\sin(2\Psi)\sin(\Delta)$. Para evitar reflexão do substrato transparente com o porta amostra, foi colocada uma fita adesiva opaca no substrato no lado oposto ao filme.

3.6.1. Modelo de Cauchy e Tauc-Lorentz

O modelo de Cauchy foi utilizado para estudar as propriedades ópticas do substrato de vidro em questão. Ele é um modelo que leva em conta que o coeficiente de extinção (k) é nulo na região de estudo, ou seja, que o material não absorve o determinado comprimento de onda. É um modelo simples em que ajusta o índice de refração do material em função do comprimento de onda, a partir de uma série de potências, onde os valores das constantes B , C e D devem ser determinadas utilizando a modelagem, como mostrado na equação 11:

$$n(\lambda) = B + \frac{C}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^4} + \dots \quad (11)$$

O modelo de Tauc-Lorentz foi utilizado para calcular as propriedades dos filmes de TiO_2 e Nb:TiO_2 . É um modelo que tem como base o modelo de Lorentz, que propõe que quando uma onda eletromagnética incide no material, um campo elétrico gera uma polarização dielétrica no material, fazendo com que os elétrons oscilem. Essa oscilação dos elétrons está diretamente relacionada com a função dielétrica do material, e o modelo de Lorentz determina justamente a função dielétrica, como mostrado na equação 12:

$$\varepsilon = 1 + \sum_j \frac{A_j E n_{0j}}{E n_{0j}^2 - E n^2 + i \Gamma_j E n} \quad (12)$$

Onde A_j é a força do oscilador, E_n a energia do fóton incidente, Γ é uma constante proporcional à força viscosa do elétron no meio devido a polarização dielétrica.

Porém como o material em estudo se trata de um semicondutor, é necessário determinar a energia de transição eletrônica, o band-gap. Por isso o modelo de Tauc [98] foi incorporado ao modelo de Lorentz para conseguir determinar as energias absorvidas durante a transição eletrônica do material semicondutor, onde a constante dielétrica complexa do material é expressa em função da energia do fóton e da energia de transição do material. No modelo de Tauc ele é expresso por:

$$\varepsilon_2 = A_{Tauc} (E n - E_g)^2 / E n^2 \quad (13)$$

No modelo de Tauc-Lorentz a constante dielétrica complexa (Equação 14) é obtida multiplicando-se a equação 13 e 12:

$$\varepsilon_2 = \frac{A E n_0 C (E n - E_g)^2}{(E n^2 - E n_{0j}^2)^2 + C^2 E n^2} \frac{1}{E n} \quad (14)$$

3.6.2. Effective Medium Approximation (EMA)

As análises por elipsometria são muito sensíveis a estrutura do material em estudo. Por isso o EMA foi utilizado nas análises para caracterizar os materiais em relação a sua composição, sendo utilizada apenas para entender a fração volumétrica de poros no material e como ela pode influenciar nas propriedades ópticas.

A teoria utilizada nesse trabalho foi a de Bruggeman, que tem base na relação de Lorentz-Lorentz entre as constantes dielétricas e a fração volumétrica de um material no outro, como na equação 15:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = fa \frac{\varepsilon_a - 1}{\varepsilon_a + 2} + (1 - fa) \frac{\varepsilon_b - 1}{\varepsilon_b + 2} \quad (15)$$

Onde ε_a é a constante dielétrica do material “a”, ε_b a constante dielétrica do material “b”, e fa é a fração do material “a”. O teorema de Bruggeman se baseou nessa equação e nas deduções do modelo de Maxwell Garnett (MG) para construção de seu modelo, que é dado pela equação 16:

$$fa \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + (1 - fa) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon} = 0 \quad (16)$$

3.7. Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) é uma ferramenta poderosa para analisar a morfologia, textura, rugosidade, tamanho de partículas, porosidade e propriedades mecânicas de filmes finos. Ela tem como princípio o contato entre uma ponta fina (da ordem de 10 nm) e a amostra, monitorando as forças de Van der Waals e sofrendo também repulsão eletrônica.

É possível observar na Figura 15 o funcionamento do equipamento de AFM:

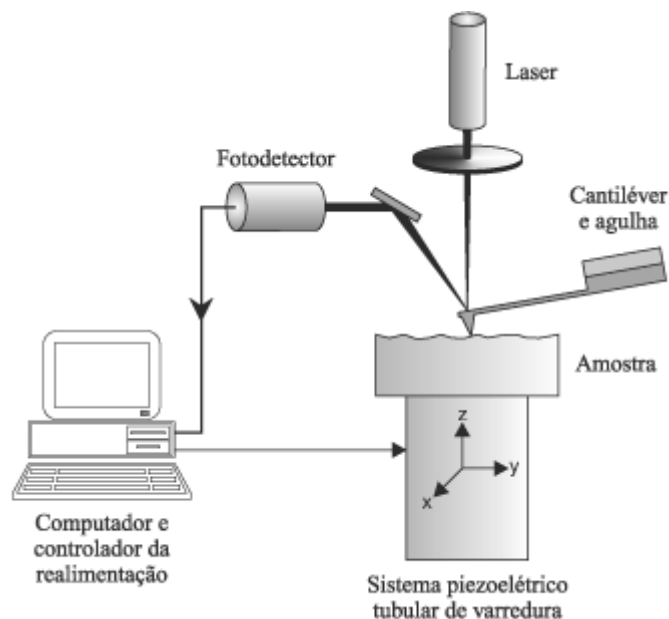


Figura 15. Mecanismo simplificado de funcionamento de microscopia de força atômica – Imagem retirada de [99].

Nas análises dos filmes finos por AFM foram utilizados o modo de contato intermitente e o modo de contato constante, com uma ponta de silício com raio de curvatura de 5 nm. Todas as medidas foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, no microscópio da marca Asylum Research, modelo MFP3D e todas imagens foram tratadas utilizando o software Gwyddion.

3.8. Microscopia eletrônica de transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma ferramenta poderosa na análise de nanoestruturas e elucidação estrutural dos materiais (Figura 16). Trata-se de uma técnica de microscopia onde um feixe de elétrons acelerado com alta tensão atravessa a amostra, que precisa ter baixa espessura.

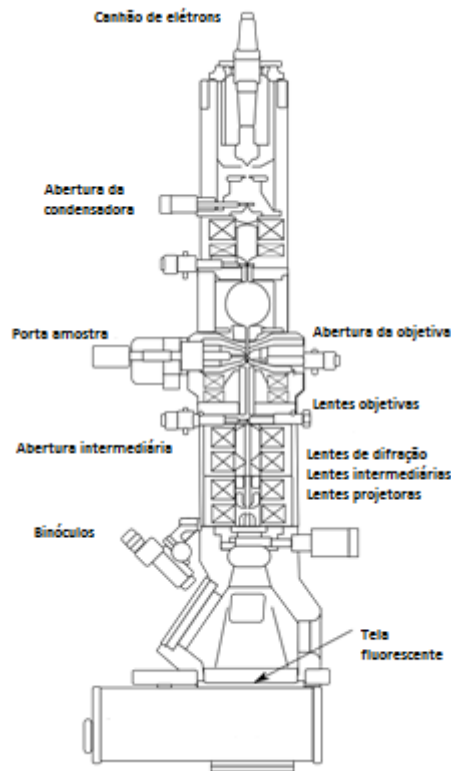


Figura 16. Esquema de um microscópio eletrônico de varredura - Imagem adaptada de [100]

Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) com os detectores acoplados fornece informações quanto à estrutura eletrônica dos materiais. No trabalho as técnicas de difração de elétrons em uma área (SAED) e análise qualitativa de elementos por energia dispersiva de raios X (EDS) foram utilizadas para elucidar o sistema cristalino do material e os elementos presentes no mesmo.

Neste trabalho, dois microscópios eletrônicos de transmissão foram utilizados, um Tecnai G2-12 – SpiritBiotwin FEI – 120 kV e um de alta resolução da FEI, Tecnai G2-20 – SuperTwin com voltagem de aceleração máxima de 200 kV. As imagens de TEM e HRTEM foram tratadas utilizando os softwares ImageJ e DigitalMicrograph da GATAN.

3.9. Ensaios de aplicação

3.9.1. Testes de ângulo de contato

Uma propriedade importante no estudo de filmes finos é a molhabilidade. Em materiais com atividade fotocatalítica e propriedades auto-limpantes é fundamental que exista grande interação do solvente com a superfície do material, e dessa forma garantir maior interação e consequentemente uma melhor degradação de substâncias orgânicas. A molhabilidade dos filmes foi avaliada utilizando água destilada como solvente.

Uma gota de água foi pingada na superfície do filme fino, e uma foto foi tirada após 5 segundos, para garantir a reprodutibilidade do teste. Então foi medido o ângulo de contato entre a gota e a superfície do filme fino com o auxílio do software ImageJ. Cada lado da gota foi medido três vezes.

3.9.2. Ensaio fotocatalítico

Os ensaios fotocatalíticos dos filmes finos de TiO_2 puro, Nb:TiO_2 foram realizados em uma câmara UV com duas lâmpadas UV-C de 15W da Phillips. A irradiância da lâmpada ultravioleta medida a 15 cm das lâmpadas foi de $0,6 \text{ mW.cm}^{-2}$. Para comparação, foram realizados testes com o substrato sem filme e com a solução pura.

O azul de metileno foi o corante utilizado no ensaio de degradação fotocatalítica. Todas as amostras foram imersas em 25 mL de solução de 10 ppm de azul de metileno. Elas ficaram durante 30 minutos no escuro para garantir a adsorção de material pelos filmes finos.

Após o tempo de escuro, a lâmpada foi ligada e a cada 30 minutos uma alíquota de 3 mL foi retirada e então feita a leitura em um espectrofotômetro UV-Vis 100 da Carry. O volume retirado para a análise foi então devolvido para o experimento, para que não houvesse interferência de mudança de volume durante o ensaio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Propriedades físico-químicas e deposição dos filmes finos

A viscosidade é uma das propriedades físico-química importantes na confecção de filmes finos. Em seus estudos, Brinker e colaboradores [94, 95] mostram que em sistemas

sol-gel onde a viscosidade é inferior a 2 cP, não ocorre a ideal fixação do filme na superfície do substrato, fazendo com que ele tenha baixa durabilidade.

Essa viscosidade pode ser controlada pela taxa de velocidade das reações de polimerização do sistema sol-gel, que por sua vez é controlada por diversos fatores, como o fator r , que é a razão molar entre H_2O/M^{x+} , a umidade do ar – preferencialmente abaixo de 50%, quantidade de partículas e cargas sólidas, adição de agentes quelantes (como a acetilacetona) e outros [91, 94, 95].

Observando a Tabela 3 e a Figura 17, vemos uma mudança gradativa e relativamente linear na densidade e na viscosidade das soluções do sistema sol-gel medidas à 25 °C e com umidade relativa inferior a 50%.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas das soluções precursoras.

Amostra	Densidade / $g.cm^{-3}$	Viscosidade / cP	pH
TiO₂ puro	$0,803 \pm 0,003$	$2,17 \pm 0,02$	~5
0,5%Nb:TiO₂	$0,805 \pm 0,003$	$2,36 \pm 0,02$	~3
1,0%Nb:TiO₂	$0,808 \pm 0,002$	$2,43 \pm 0,01$	~3
2,0%Nb:TiO₂	$0,816 \pm 0,003$	$2,67 \pm 0,03$	~3
3,0%Nb:TiO₂	$0,819 \pm 0,003$	$2,87 \pm 0,03$	~2

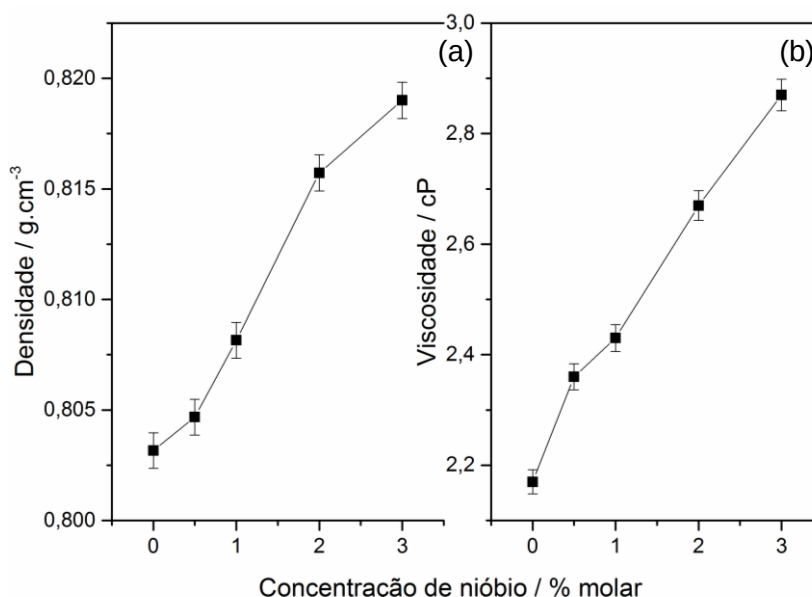


Figura 17. Densidade (a) e viscosidade (b) das soluções precursoras em função da concentração de nióbio na matriz.

Com a adição de nióbio na matriz de dióxido de titânio, tanto a densidade como a viscosidade têm um aumento significativo. Isso pode ser explicado pela adição de mais uma

carga de material inorgânico com grande presença de matéria orgânica (complexo de nióbio), como também uma adição de água no sistema, elevando o fator r .

Essa adição extra de água no sistema se faz necessária, uma vez que a solubilidade do complexo de nióbio em água é de 75 g.L^{-1} a 25°C [101], e para se variar a concentração de nióbio na matriz é necessário manter a proporção de alcóxido de titânio fixa.

Um fator importante considerado na síntese, foi que a solução do complexo de nióbio hidrolisa em pH superior a 3, gerando espécies indesejáveis na solução, como óxidos e hidróxidos de nióbio [101]. Por esse motivo as soluções precursoras que contêm nióbio, tiveram um controle maior de pH, para evitar que ocorresse um aumento do mesmo e a subsequente hidrólise do complexo de nióbio em espécies indesejáveis no sistema.

Diversos filmes de TiO_2 puro e dopados com nióbio nas concentrações de 2,5 e 5% e calcinados a 500°C foram produzidos, com diferentes velocidades de retirada: $0,08 \text{ cm.s}^{-1}$; $0,15 \text{ cm.s}^{-1}$; $0,22 \text{ cm.s}^{-1}$ e $0,37 \text{ cm.s}^{-1}$.

Os filmes dopados com nióbio em todas concentrações e velocidades mostraram um bom aspecto, sem falhas e trincas, boa translucidez e homogeneidade. Entretanto, os filmes finos de TiO_2 produzidos e depositados com velocidades superiores a $0,22 \text{ cm.s}^{-1}$ mostraram alta opacidade, como é evidenciado pela Figura 18.

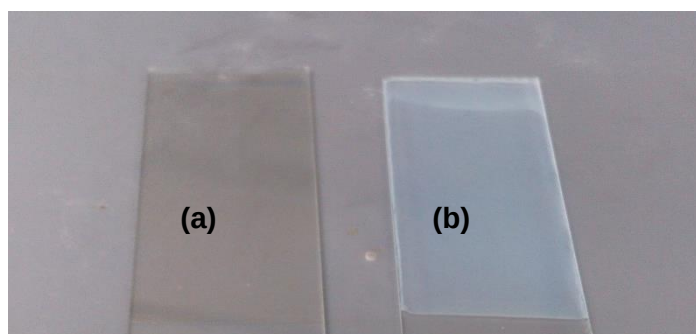


Figura 18. Comparação entre os filmes finos de (a) dióxido de titânio dopado com nióbio (2,5% razão molar) e (b) dióxido de titânio – (velocidade de retirada: $0,37 \text{ cm.s}^{-1}$).

Isso se deve ao fato de que a velocidade de retirada ideal é diferente para cada tipo de solução, pois está diretamente ligada a velocidade das reações de condensação e polimerização que ocorrem no substrato. Quando essa velocidade é muito maior, isso leva a formação de partículas submicrométricas e micrométricas, fazendo com que o filme perca a translucidez e seja facilmente retirado do substrato. Ambos os filmes mostrados na Figura 18 foram retirados na velocidade de $0,37 \text{ cm.s}^{-1}$ e tratados a 500°C .

4.2. Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas para determinar a existência ou não de alguma impureza no material de partida (Oxalato amoniacal de nióbio), bem como a fase presente nos filmes finos sintetizados, modificação estrutural que a inserção do nióbio pode causar na rede cristalina do anatásio e outros aspectos estruturais.

O difratograma do complexo de nióbio é mostrado na Figura 19.

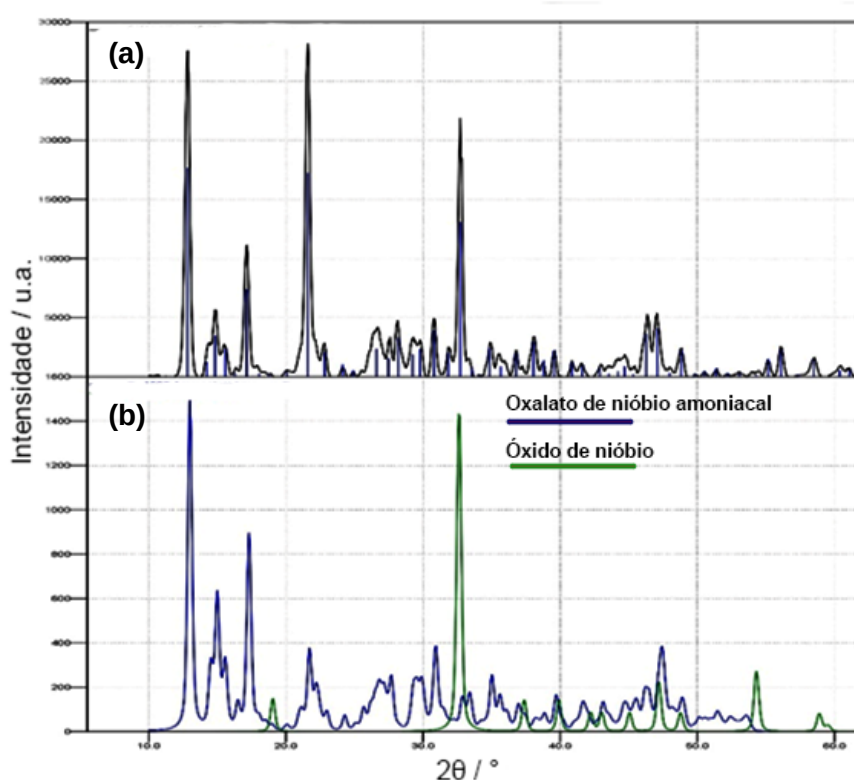


Figura 19. Difratograma do material doado pela CBMM (a) e os difratogramas utilizados para indexar o mesmo (b).

O material doado pela CBMM foi analisado a fim de identificar a pureza e presença de impurezas no material, para que a síntese fosse adequada às condições do material. É evidenciada a presença de todos os picos característicos do complexo de nióbio na amostra, porém alguns picos foram caracterizados como sendo uma forma do óxido de nióbio (Nb_2O_5). Os cartões utilizados para indexar o material são os de número PDF 83-1993 para o complexo de nióbio e PDF 17-717 para o óxido de nióbio.

Os difratogramas dos filmes calcinados a 500 °C e com 5 recobrimentos (espessura média de 150 nm), com diferentes proporções de nióbio, são apresentados na Figura 20.

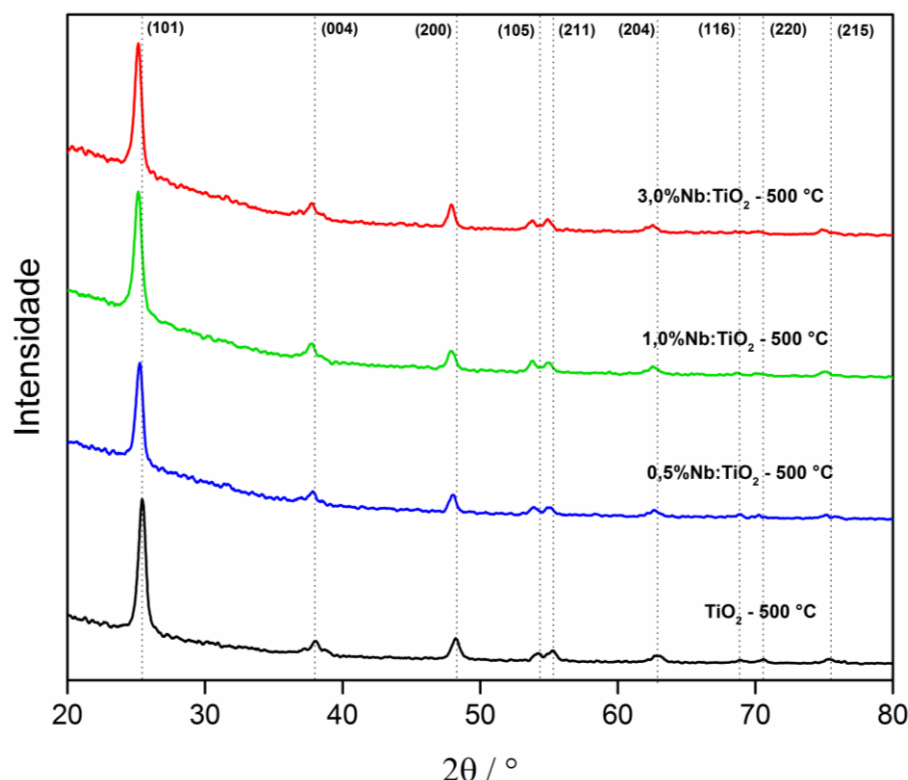


Figura 20. Difratogramas de raios X dos filmes finos de TiO_2 puro e dopado em diversas concentrações de nióbio – Calcinados a 500°C .

Os difratogramas evidenciaram a fase anatásio dos filmes de TiO_2 puro e dopados com nióbio. É possível observar uma certa contagem no início da análise (por volta de 20°), que se deve ao fato do material ter cristalitos em dimensões nanométricas, ocorrendo esse fenômeno na análise de DRX.

Todos os difratogramas foram indexados como sendo a forma anatásio do dióxido de titânio, utilizando o cartão PDF de número 21-1272, evidenciando assim a hipótese [25, 75, 102] de que o nióbio entra na rede cristalina do anatásio, não segregando em uma nova fase de óxido de nióbio. Os picos correspondentes aos planos (004), (105), (211), (204), (116), (220) e (215) estão mascarando outros planos cristalinos do anatásio pois há um alargamento dos picos devido ao baixo tamanho do cristalito. Além disso, os demais picos possuem baixa intensidade, que é comum em análises de filmes finos, por ter uma contagem menor do que em materiais particulados.

A inserção do nióbio na matriz do anatásio, fez com que ocorresse um deslocamento para a esquerda dos picos, evidenciando novamente a sua entrada no sistema cristalino do material. Além do deslocamento observado, a intensidade dos picos diminuiu e eles ficaram alargados, mostrando que existem efeitos como a mudança do tamanho do cristalito e nos parâmetros de rede do material.

O deslocamento é evidenciado na Figura 21, que mostra uma magnificação na região do plano cristalino (101) das amostras.

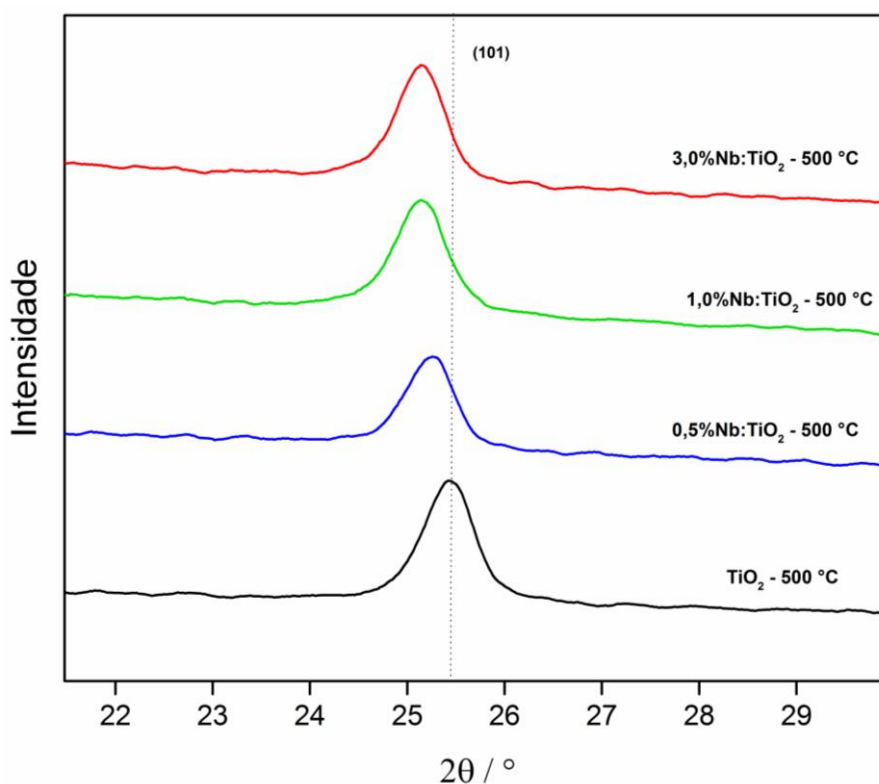


Figura 21. Magnificação da região do plano cristalino (101) na difração de raios X dos filmes finos com diferentes concentrações de nióbio calcinados a 500 °C.

Esse deslocamento é acentuado já apenas com uma pequena quantidade de nióbio na matriz do dióxido de titânio, e a medida em que se adiciona maior quantidade de nióbio ainda existe o deslocamento, porém com menor intensidade. Esse fenômeno também é evidenciado em outros trabalhos; Lu e colaboradores sintetizaram filmes finos de Nb:TiO₂ pelo método sol-gel variando a concentração de nióbio de 0 a 10%, e observaram o deslocamento dos picos referentes ao plano cristalino (101) do anatásio em proporções similares aos observados nesse trabalho [102, 103].

Utilizando a lei de Bragg (Equação 17) e a equação de Scherrer (Equação 18) foi possível calcular o espaçamento do plano cristalográfico dos difratogramas e o tamanho do cristalito, listados na Tabela 4.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (17)$$

$$t = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (18)$$

Onde n corresponde a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento (K_{α} cobre: 0,15418 nm), θ é o ângulo onde ocorre o máximo do pico, K é um fator de forma das partículas (0,9 para partículas esféricas) e β é a meia altura do pico em radianos.

O sistema cristalino do dióxido de titânio na forma anatásio é o tetragonal, com isso podemos estimar os parâmetros de rede dos materiais, pois para todo sistema tetragonal a equação 19 é válida [104]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = [h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2] \frac{1}{a^2} \quad (19)$$

Onde d_{hkl} é a distância interplanar do plano (hkl), “a” é o parâmetro de rede (onde “a” = “b”) e “c” é o outro parâmetro de rede. Desenvolvendo as equações para o plano cristalográfico (101) e (200), obtemos, respectivamente, o conjunto de equações:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{101}^2} &= [1^2 + 0^2 + 1^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2] \frac{1}{a^2} \\ \frac{1}{d_{101}^2} &= [1 + \left(\frac{a}{c}\right)^2] \frac{1}{a^2} \\ \frac{1}{d_{101}^2} &= \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{200}^2} &= [2^2 + 0^2 + 0^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2] \frac{1}{a^2} \\ \frac{1}{d_{200}^2} &= \frac{4}{a^2} \\ 4 * d_{200}^2 &= a^2 \\ a &= 2d_{200} \end{aligned} \quad (21)$$

O valor da distância interplanar é facilmente calculado utilizando a equação 17. Todos os valores calculados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de rede e informações obtidas através dos difratogramas de raios X dos filmes finos calcinados à 500 °C.

Amostra	2 θ – Plano (101) / $\pm 0,01^\circ$	2 θ – Plano (200) / $\pm 0,01^\circ$	d ₁₀₁ - d ₂₀₀ / Å	Parâmetro a = b / Å	Parâmetro c / Å	Volume célula unitária / Å ³	Tamanho cristalito / nm
TiO₂	25,46 °	48,24 °	3,49(8) – 1,88(6)	3,77(2)	9,34(3)	132,9	11 $\pm$ 2
0,5%Nb:TiO₂	25,23 °	48,03 °	3,52(8) – 1,89(4)	3,78(8)	9,71(9)	139,4	9 $\pm$ 2
1,0%Nb:TiO₂	25,13 °	47,91 °	3,54(3) – 1,89(8)	3,79(6)	9,86(1)	142,1	8 $\pm$ 2
3,0%Nb:TiO₂	25,06°	47,89 °	3,55(3) – 1,89(9)	3,79(8)	9,90(1)	142,8	7 $\pm$ 2

Com os dados mostrados na Tabela 4 podemos ver que existe um aumento considerável do volume da célula unitária do material dopado, bem como o aumento dos parâmetros de rede e das distâncias interplanares, como mostrado no estudo teórico com DFT [78], onde os parâmetros de rede “a” e “b” tem um aumento de 0,5%. Nesse trabalho temos um aumento de 0,42% para o filme com 0,5% de nióbio e 0,68% para o filme com 3% de nióbio.

É possível observar também que uma adição pequena de nióbio (0,5%) gera uma expressiva variação nos parâmetros de rede e nas distâncias interplanares, e a medida que se adiciona nióbio essa variação diminui, como é possível observar na Figura 22.

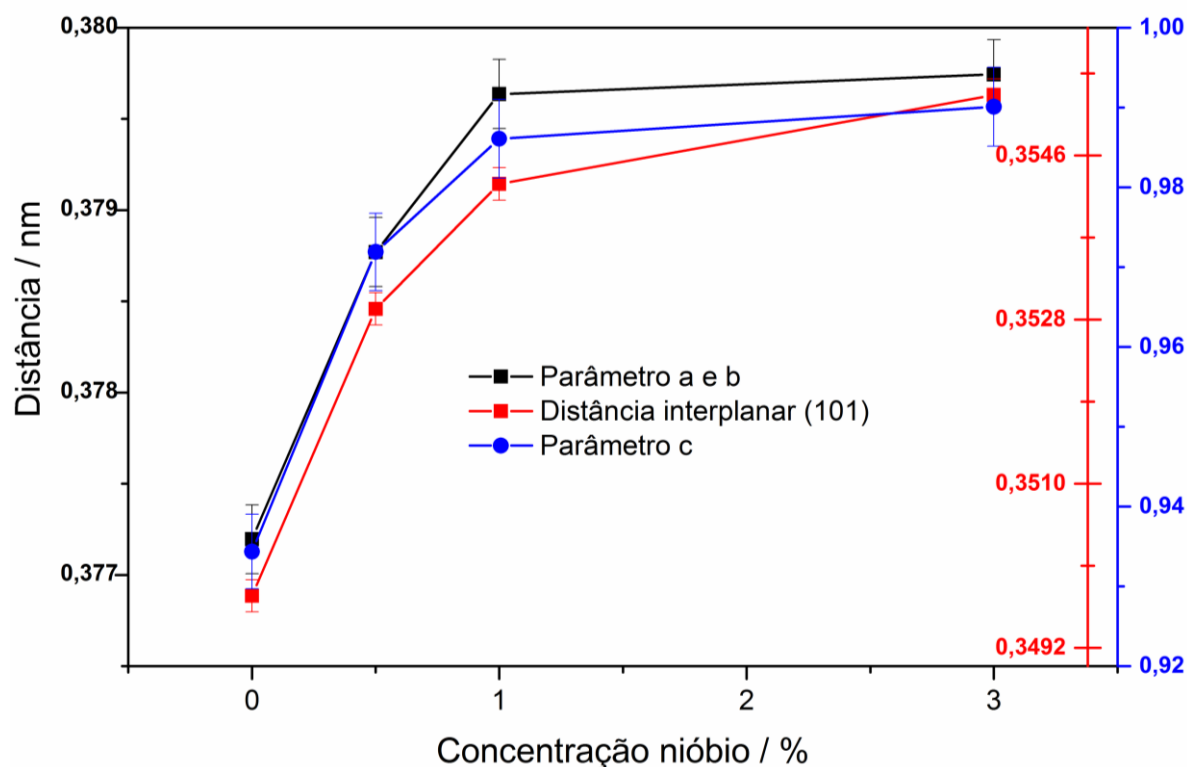


Figura 22. Comparação dos parâmetros de rede e distância interplanar (101) dos filmes com diferentes concentrações de nióbio.

A partir da concentração de 1% de nióbio, o aumento dos parâmetros é baixo em relação ao incremento inicial e ao incremento entre 0,5% e 1% de nióbio. Como dito anteriormente, isso se deve ao fato de que ao inserir grande quantidade de nióbio na matriz de dióxido de titânio há grande competição pela substituição do titânio no sítio de ocupação. Estudos mostram que para o sistema ternário Ti-O-Nb, quando a concentração de nióbio chega a valores superiores a 6%, começa a ocorrer segregação de fases, formando óxido de nióbio ao invés de uma substituição na rede cristalina [105].

O tamanho do cristalito também diminui com o aumento da concentração de nióbio na matriz de anatásio, informação que é corroborada pela análise de HRTEM, evidenciando também que o nióbio retarda a transição de fase anatásio-rutilo como discutido anteriormente [14].

Outro fenômeno evidenciado pela análise de difração de raios X, foi a cristalização do TiO_2 puro para a fase anatásio em uma menor temperatura, como pode ser observado na Figura 23.

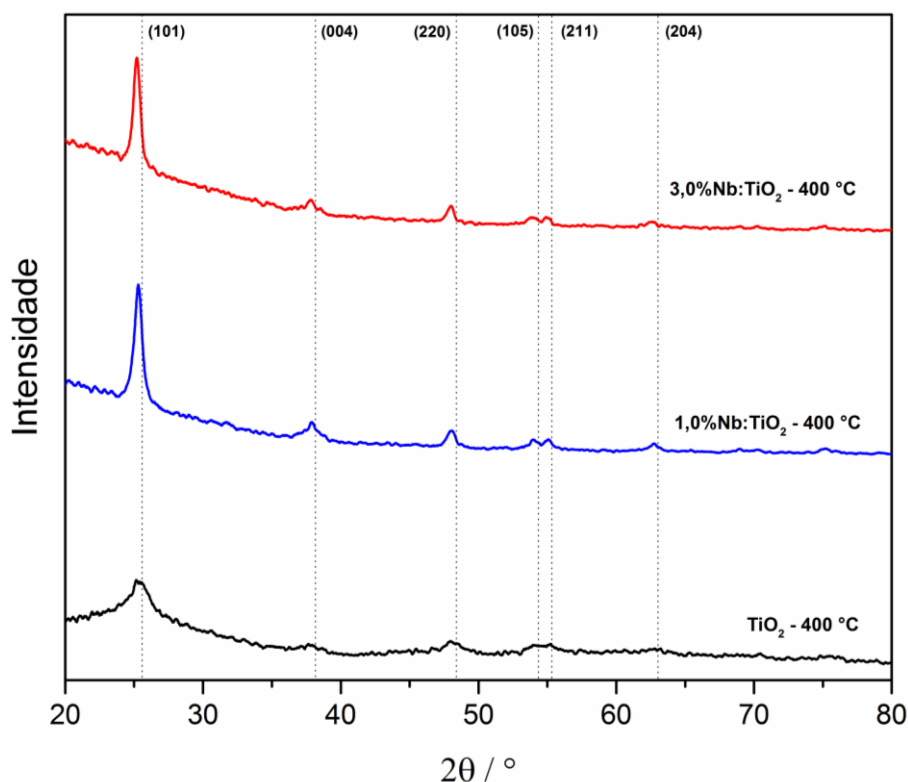


Figura 23. Difratomogramas dos filmes finos calcinados a 400 °C, com cinco recobrimentos e com diferentes concentrações de nióbio.

Os difratogramas da Figura 23 evidenciam a formação de dióxido de titânio na forma anatásio, como os filmes calcinados à 500 °C, porém se observa uma certa diferença na intensidade e largura dos picos, isso pode ocorrer devido ao menor tamanho de cristalito para o TiO₂ calcinado a 400 °C, diferente dos filmes finos dopados, que já apresentam picos intensos e com menor largura. Mesmo o TiO₂ tendo a formação do plano cristalográfico preferencial, pois o plano (101) se mostra com maior intensidade, enquanto outros planos cristalográficos estão difíceis de identificar (baixa contagem) e alguns não aparecem.

Isso não ocorre nos filmes finos dopados com nióbio, onde vemos uma diferença no tamanho do cristalito dos materiais, evidenciando assim a hipótese de que a inserção de nióbio na matriz de dióxido de titânio, ajudando na estabilização da fase cristalina anatásio. O trabalho de Arbiol e colaboradores [106] mostra justamente de forma detalhada a estabilização do anatásio dopado com nióbio.

É possível observar também o deslocamento dos picos para ângulos menores, mesmo à uma menor temperatura, evidenciando mais uma vez a inserção de nióbio na matriz de dióxido de titânio.

4.3. Espectroscopia UV-Visível e band-gap óptico

Os espectros de transmissão dos filmes finos foram obtidos na região do UV-Visível (200 – 800 nm) a fim de elucidar sobre as propriedades ópticas dos mesmos, tais como o ganho ou perda de transmitância (%) e valor de band-gap.

Para um estudo mais aprofundado a respeito, as propriedades ópticas dos filmes finos de TiO_2 puro e com 2% de nióbio foram estudadas em função do número de camadas (1 a 3) e da temperatura de calcinação (200 a 500 °C). Os espectros de transmitância são apresentados na Figura 21.

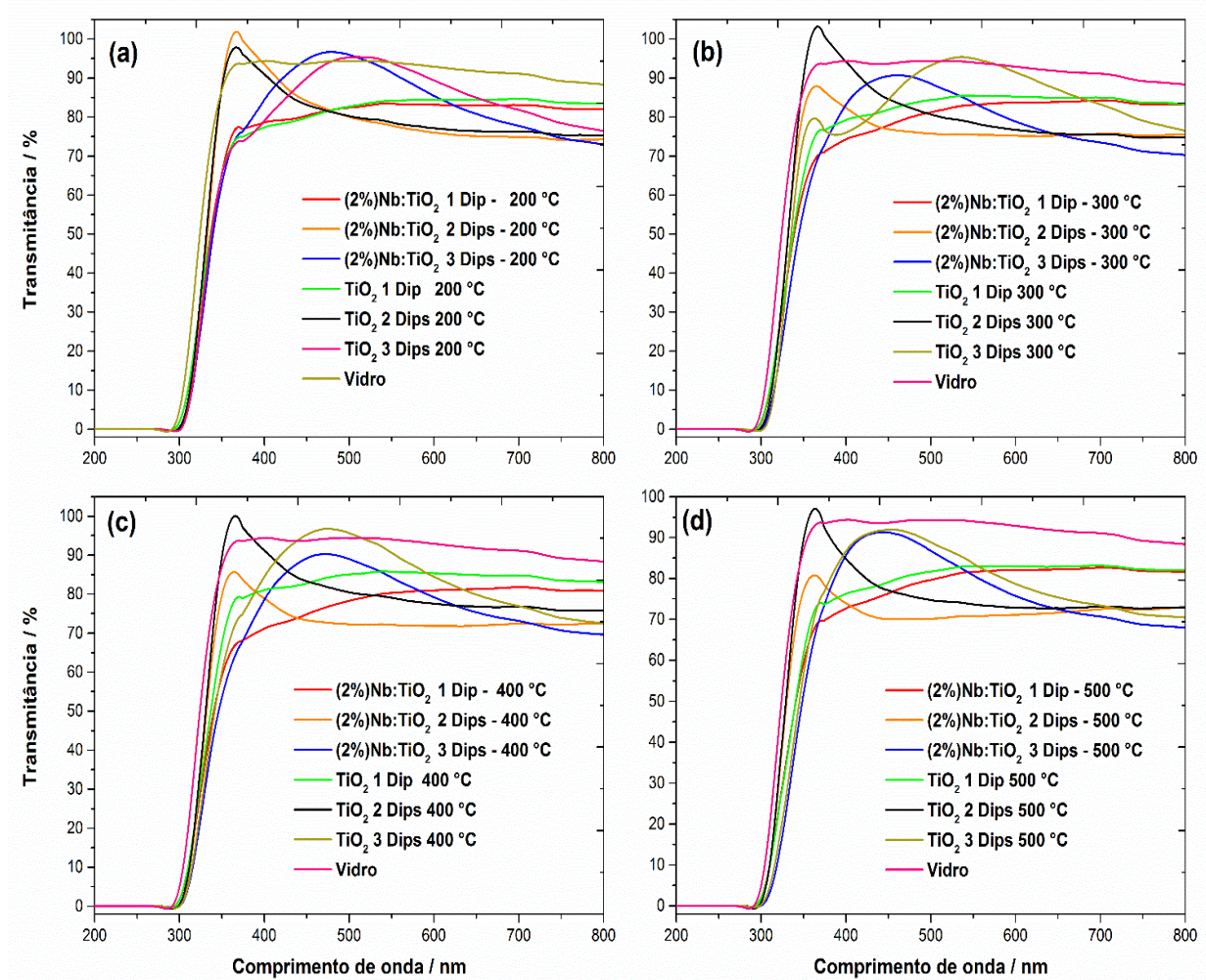


Figura 24. Espectros UV-Vis dos filmes finos calcinados a (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C e (d) 500 °C.

Nos espectros da Figura 24 são mostrados o aumento da espessura do filme fino (1 a 3 camadas) associado ao aparecimento de franjas de interferência do material. Isso ocorre quando a espessura do filme é da ordem de grandeza do comprimento de onda incidente. Devido a espessura do filme, ocorre a formação de interferências, como discutido por Isarelachvili em seu trabalho de 1973 [107], e confirmado na equação 22:

$$n_1 \cdot t = \frac{\lambda}{4} \cdot K \rightarrow t = K \cdot \frac{\lambda}{4 \cdot n_1} \quad (22)$$

Onde t é a espessura do filme, K é um número inteiro da ordem da interferência, λ é o comprimento de onda e n_1 o índice de refração do filme no comprimento de onda. Em todos os espectros a formação da primeira franja de interferência ocorre com apenas dois recobrimentos, por volta de 370 nm, o que condiz com a espessura média dos filmes de 2 recobrimentos (cerca de 70–90 nm), onde o índice de refração do dióxido de titânio é por volta de 2,5 nesse comprimento de onda (resultado obtido através da técnica de elipsometria, que será discutido no item 4.4).

Entretanto, observamos que para os filmes dopados com nióbio a interferência ocorre em comprimentos de onda levemente menores do que para os filmes de TiO_2 puro (principalmente para os filmes calcinados a 200 e 300 °C), mostrando que eles provavelmente possuem menor espessura, fato que será melhor discutido no capítulo com as caracterizações utilizando elipsometria espectroscópica.

Nos filmes calcinados a 200 °C, não observamos muita diferença entre a transmitância dos filmes dopados e não dopados, porém os filmes com nióbio apresentam uma menor transmitância. Esse fato está ligado com o índice de refração do material, que por sua vez está ligado com a densidade e porosidade, como observamos na equação 23.

$$T = 1 - \left(\frac{n_1^2 - n_0 \cdot n_2}{n_1^2 + n_0 \cdot n_2} \right)^2 \quad (23)$$

Onde T é a transmitância do filme, n_1 é o índice de refração do filme, n_0 o índice de refração do ar e n_2 o índice de refração do substrato. Pelo segundo termo da equação observamos que quanto maior o índice de refração do filme, menor a sua transmitância. A perda de transmitância média dos filmes dopados com nióbio é entre 2 e 10% em relação ao filme de TiO_2 puro.

O fato da transmitância dos filmes dopados ser menor mostra que eles possuem maior índice de refração, e esse efeito é mais fortemente observado nos filmes finos calcinados a 300 e 400 °C, em que ocorreu uma densificação maior nessas temperaturas. Esse comportamento pode ser elucidado pelos dados obtidos pela difração de raios X, onde a inserção de nióbio na matriz de dióxido de titânio promove a cristalização para a fase anatásio. Isso faz com que o material seja mais denso em menores temperaturas, e quando calcinados

a 500 °C vemos uma diferença baixa na transmitância dos filmes, mostrando que houve uma densificação em ambos filmes.

De posse dos espectros da Figura 24 e utilizando a equação 3 do método de Tauc, o band-gap óptico dos filmes finos foram obtidos. Uma curva de Tauc construída pode ser vista na Figura 25:

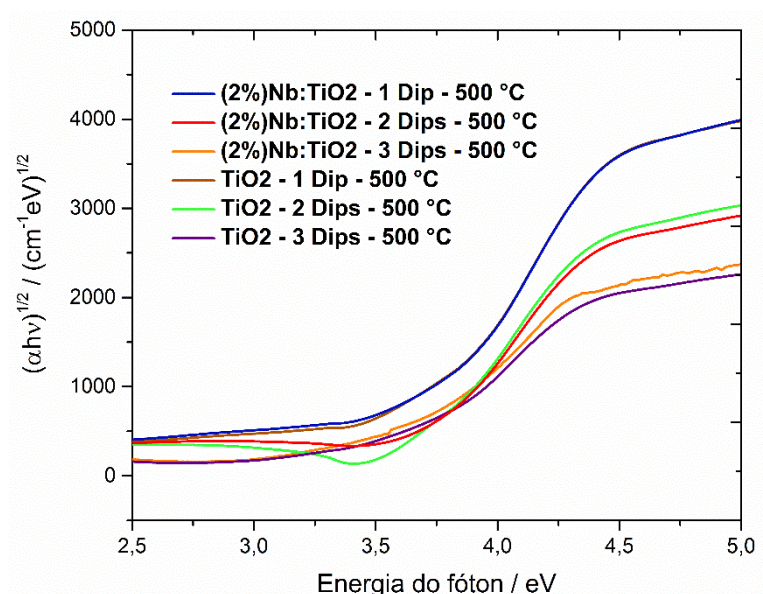


Figura 25. Curva de Tauc construída para amostras de filmes finos de TiO₂ puro e dopado.

Para encontrar o valor, uma regressão linear foi realizada na região linear de absorção da curva, onde a primeira derivada da curva começa a ter uma inclinação positiva. Os valores podem ser vistos na Tabela 5.

É possível observar em todos filmes que com o aumento do número de camadas, o band-gap óptico tem uma queda, isso ocorre devido ao aumento da espessura dos filmes à medida que mais deposições são realizadas, e com o aumento da espessura os filmes se aproximam de um sólido cristalino estendido (bulk).

Os valores de band-gap também evidenciam que os filmes tratados à 200 e 300 °C tem pouca diferença no seu valor entre o filme puro e dopado, isso pode ser explicado pois nessas temperaturas é pouco provável que existe a presença de dióxido de titânio na forma anatásio, como observado nas análises de DRX, sendo um material predominantemente amorfo. Entretanto, estudos teóricos e experimentais mostram que o TiO₂ amorfo possui transições eletrônicas e fotoatividade [108-110].

Tabela 5. Valores de band-gap óptico dos filmes finos de TiO_2 puro e dopados com 2% de nióbio.

Amostra	Band-gap óptico / eV	Diferença dopado e não dopado / %
TiO_2 – 200 °C – 1 c	3,67(0)	-
TiO_2 – 200 °C – 2 c	3,58(7)	-
TiO_2 – 200 °C – 3 c	3,58(2)	-
TiO_2 – 300 °C – 1 c	3,63(8)	-
TiO_2 – 300 °C – 2 c	3,56(1)	-
TiO_2 – 300 °C – 3 c	3,56(1)	-
TiO_2 – 400 °C – 1 c	3,64(3)	-
TiO_2 – 400 °C – 2 c	3,60(8)	-
TiO_2 – 400 °C – 3 c	3,59(7)	-
TiO_2 – 500 °C – 1 c	3,64(1)	-
TiO_2 – 500 °C – 2 c	3,62(7)	-
TiO_2 – 500 °C – 3 c	3,52(7)	-
2%Nb:TiO_2 – 200 °C – 1 c	3,62(6)	-0,57
2%Nb:TiO_2 – 200 °C – 2 c	3,60(2)	-1,01
2%Nb:TiO_2 – 200 °C – 3 c	3,57(4)	-0,08
2%Nb:TiO_2 – 300 °C – 1 c	3,62(9)	-1,47
2%Nb:TiO_2 – 300 °C – 2 c	3,60(5)	-0,26
2%Nb:TiO_2 – 300 °C – 3 c	3,56(6)	-0,64
2%Nb:TiO_2 – 400 °C – 1 c	3,63(9)	+0,50
2%Nb:TiO_2 – 400 °C – 2 c	3,59(7)	-1,25
2%Nb:TiO_2 – 400 °C – 3 c	3,55(3)	-2,46
2%Nb:TiO_2 – 500 °C – 1 c	3,62(3)	+3,92
2%Nb:TiO_2 – 500 °C – 2 c	3,60(1)	-0,70
2%Nb:TiO_2 – 500 °C – 3 c	3,49(8)	-4,47

Esse fenômeno explica a baixa diferença entre o band-gap dos filmes, pois a estrutura amorfa em ambos os materiais é desorganizada e não tem padrões de repetição na estrutura cristalina. Como mostrado anteriormente, no capítulo sobre a dopagem do dióxido de titânio com nióbio, a mudança na estrutura da banda do filme dopado e não dopado é muito baixa, e essa diferença é menor ainda quando estamos tratando de materiais amorfos.

Quando calcinados a 400 e 500 °C, os filmes finos já possuem uma estrutura cristalina formada na fase anatásio, como visto na caracterização por DRX, e por isso uma diferença maior no valor do band-gap é mostrado, pois existe uma maior diferença na estrutura de banda dos materiais, onde o filme fino dopado possui maior densidade de estados excitados, devido ao nióbio ser um elemento com maior densidade eletrônica [78]. Essa maior densidade de estados também pode ser explicada pelo fato do filme fino dopado ter maior volume de célula unitária (também discutido no capítulo sobre a difração de raios X), onde a quantidade de densidade de estados em um sólido cristalino está diretamente ligada ao volume do material [111].

4.4. Elipsometria espectroscópica

Os espectros de Psi (Ψ) e Delta (Δ) foram obtidos na região do UV-Visível-Infravermelho, com intuito de realizar uma modelagem matemática com modelos conhecidos para obter informações a respeito da espessura dos filmes, band-gap óptico, homogeneidade, estrutura e propriedades ópticas, como a constante dielétrica dos filmes:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \\ \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk\end{aligned}\tag{24}$$

O conjunto de equações 21 mostra as relações entre a constante dielétrica real (ε_1), a constante dielétrica complexa (ε_2), o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) da amostra. Apenas alguns espectros de Psi (Ψ) e Delta (Δ) serão mostrados nesse capítulo a fim de ilustrar a modelagem matemática realizada, os gráficos das propriedades ópticas serão mostrados em função das funções dielétricas (ε_1 e ε_2) por energia do fóton (eV), para melhor visualização e discussão dos resultados.

A primeira parte da discussão irá tratar sobre o estudo sistemático dos filmes de TiO_2 puros e dopados com 2% de nióbio, a fim de entender como a temperatura de calcinação e número de camadas afetam as propriedades ópticas, band-gap e espessura. A Figura 26 mostra um espectro obtido de Psi e Delta, juntamente com o modelo matemático obtido que mais se aproximou dos dados experimentais:

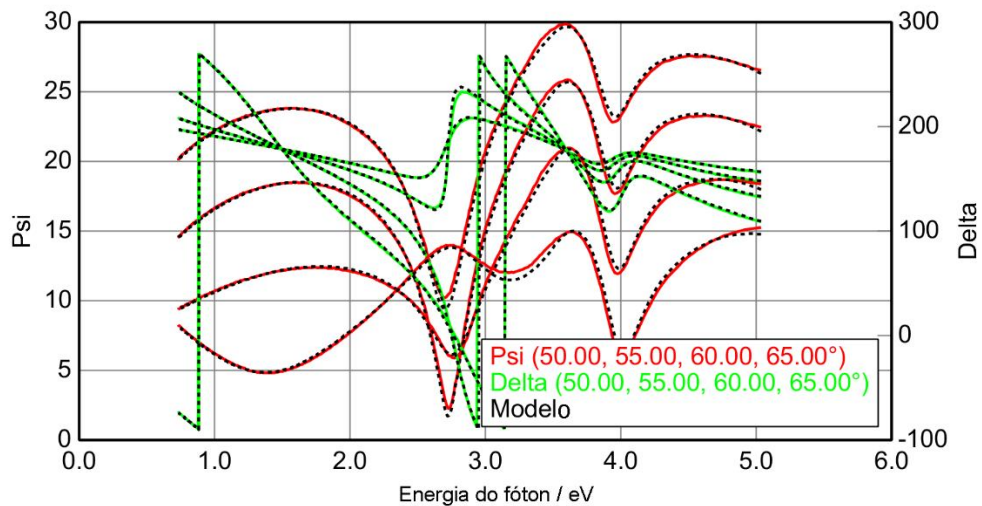


Figura 26. Espectros de Psi, Delta e modelo utilizado para a análise do filme fino - TiO_2 400 °C - 3 recobrimentos.

O espectro escolhido tem o intuito de demonstrar o erro da análise, mostrando como em alguns pontos o modelo não se ajusta totalmente às curvas obtidas, como visto na Figura 27:

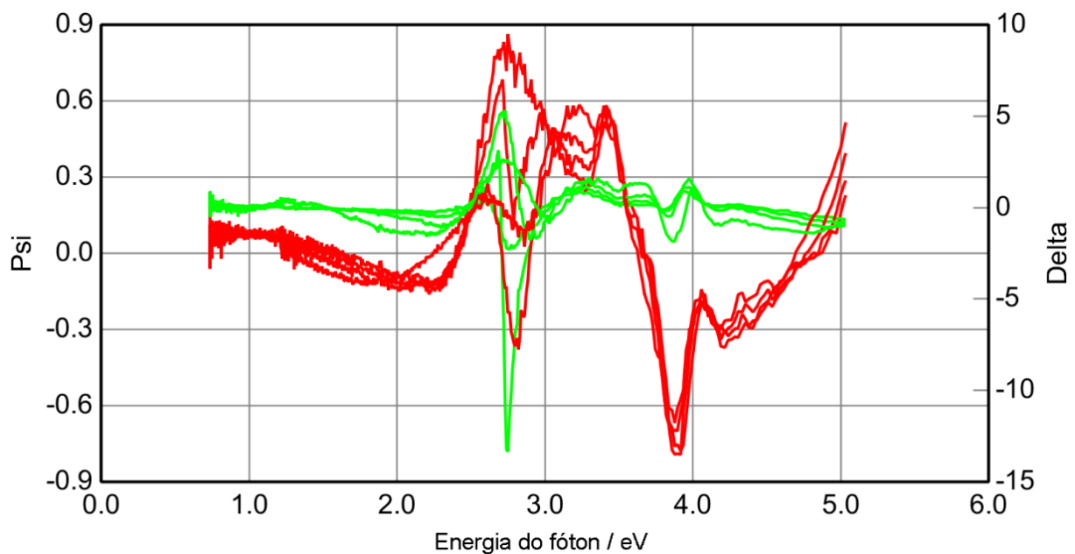


Figura 27. Resultado sobre a diferença do psi (vermelho) e delta (verde) obtidos em relação ao modelo utilizado.

A Figura 27 mostra a diferença entre o espectro obtido experimentalmente e o modelo utilizado; quanto mais os valores se aproximam de zero melhor o modelo se adapta ao espectro. Os valores de diferença de delta são superiores pois sua escala é maior, variando de -100 até 300, enquanto o Psi varia de 0 a 30.

É possível ver que as maiores diferenças estão na região do band-gap do filme fino (3 ~ 4 eV), mostrando a dificuldade de entender as relações entre a estrutura real do filme fino e

o modelo que mais se aproxima, principalmente quando tratamos da caracterização do band-gap do material. A análise escolhida do TiO_2 calcinado a 400°C e com 3 recobrimentos foi escolhida propositalmente, pois foi a amostra que mostrou maior dificuldade em realizar o ajuste do modelo, mostrando um MSE de 4,749.

Como visto na metodologia, o MSE é calculado com base no N, C e S das curvas, e não apenas em Psi e Delta, uma vez que dessa forma se garante melhor ajuste das curvas da amostra escolhida. O MSE com base no Psi e Delta da amostra da Figura 26 é de 0,472; mostrando um valor bem inferior ao calculado em termos de N, C e S. Um valor de MSE razoável para as análises pode ser até 10, dependendo da complexidade da amostra. Todas as análises realizadas nesse trabalharam geraram um MSE inferior a 6.

As amostras com apenas um recobrimento foram as que tiveram maior facilidade na análise, e com o aumento do número de camadas a dificuldade de modelar também aumentava. Isso se deve ao fato do processo sol-gel criar filmes finos porosos [95], e a medida que mais recobrimentos eram feitos, a porosidade do filme não era homogênea, mostrando um gradiente na constante dielétrica, e consequentemente um gradiente de porosidade, ao longo do plano normal ao filme fino, como observado na Figura 28:

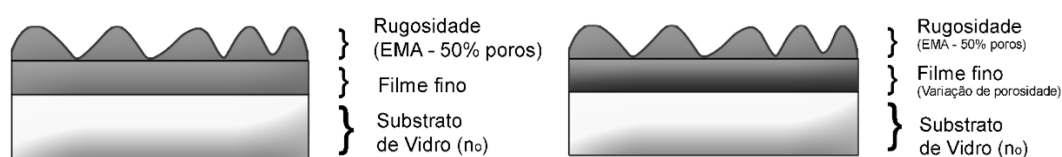


Figura 28. Modelo de filmes finos utilizados na análise de elipsometria - A esquerda com apenas um recobrimento e à direita com dois ou mais recobrimentos. A variação na tonalidade cinza indica uma diferença de densidade no material.

O modelo de análise de filme fino utilizado para 1 recobrimento foi relativamente simples, realizando uma leitura do substrato (lâmina de microscópio) e ajustando suas propriedades ópticas utilizando o modelo de Cauchy. O modelo do filme fino utilizado foi “General Oscillator”, utilizando um ou dois osciladores de Tauc-Lorentz na sua confecção, e uma camada de rugosidade, que consiste em um modelo “EMA-coupled”, com a mistura do filme fino com 50% de poro.

Para os filmes finos com mais de dois recobrimentos, algumas amostras se ajustaram perfeitamente utilizando o modelo para filmes finos com apenas um recobrimento, porém em outros foi necessário utilizar um recurso de “não homogeneidade” na constante dielétrica do filme, mostrando que ele possuía diferentes porosidades. Para realizar essas análises, foi

utilizada o recurso de “não homogeneidade” em alguns, e o modelo “EMA-coupled” foi utilizado nos filmes que mostravam maior complexidade.

Devido a esse fato, foi observado que a constante dielétrica real dos filmes com mais de 2 camadas variam muito em relação ao filme com apenas 1 camada, o que supostamente não devia ocorrer, uma vez que a constante dielétrica não depende da espessura do material, porém depende da porosidade, que foi o que causou essa mudança nos filmes com mais camadas. Portanto a primeira parte da discussão será fundamentada em cima dos filmes com apenas 1 recobrimento, como visto na Figura 29:

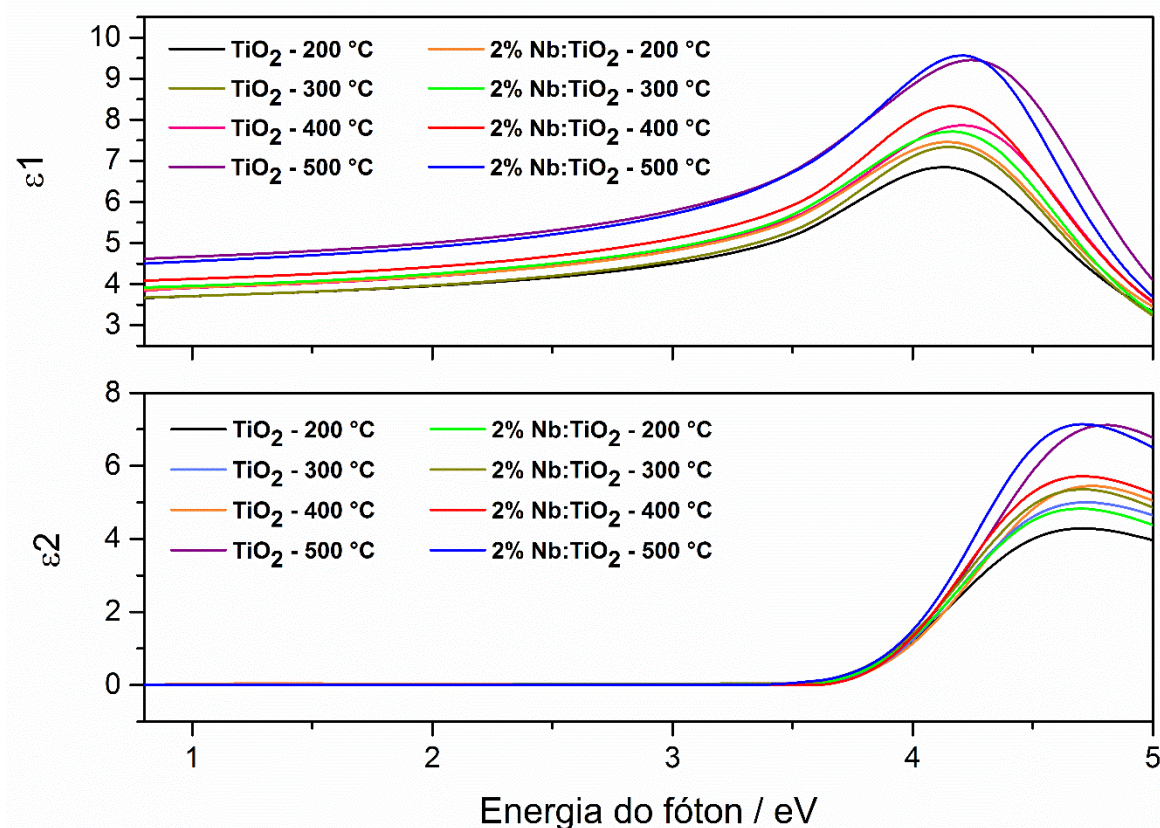


Figura 29. Constantes dielétricas para os filmes finos dopados com 2% de nióbio e não dopados, com um recobrimento e calcinados a diferentes temperaturas.

Como é evidenciado na Figura 29, gráfico de ϵ_1 , a medida que a temperatura de calcinação aumenta, maior é o valor da constante dielétrica real, o que mostra que ocorre a densificação do material. Entretanto, vemos que para todas as temperaturas de calcinação, exceto 500 °C, o material dopado com nióbio possui maior constante dielétrica, tanto real quanto complexa, mostrando que o material é mais denso e tem maior coeficiente de extinção, fazendo com que maior quantidade de luz seja absorvida para o filme dopado com nióbio.

É possível observar também que o filme dopado com nióbio calcinado a 200 °C possui maior ϵ_1 do que os filmes de TiO_2 puro calcinado a 200 e 300 °C, mostrando que a inserção

de nióbio na rede modifica a estrutura do material. É evidenciado também o aumento do ϵ_2 , que nos diz mais a respeito sobre a absorção de luz do material, mostrando que possivelmente o filme fino dopado com nióbio teria maior atividade fotocatalítica, uma vez que com a maior absorção de luz o material poderá realizar uma maior quantidade de transições eletrônicas fundamentais na fotocatalise.

Essa maior densificação em temperaturas inferiores à de 500 °C que ocorre nos filmes finos dopados, pode ser devido a sua cristalização para a fase anatásio em temperaturas inferiores ao filme não dopado, como discutido no capítulo sobre difração de raios X e observado nas Figuras 20 e 23.

Na Tabela 6 são mostrados os dados calculados com auxílio da técnica de elipsometria para os filmes finos com apenas 1 camada:

Tabela 6. Dados obtidos por elipsometria dos filmes finos com apenas um recobrimento.

Amostra	Espessura / nm	Rugosidade / nm	Band-gap / $\pm 3\%$ eV	MSE	Diferença band-gap / %
TiO₂ – 200 °C	42,1	-	3,512	1,825	-
TiO₂ – 300 °C	39,9	1,50	3,519	2,157	-
TiO₂ – 400 °C	37,2	-	3,556	1,368	-
TiO₂ – 500 °C	27,7	2,96	3,459	1,006	-
2%Nb:TiO₂ – 200 °C	38,3	0,810	3,492	1,786	- 0,57
2%Nb:TiO₂ – 300 °C	36,1	0,620	3,468	1,452	- 1,47
2%Nb:TiO₂ – 400 °C	35,6	0,820	3,574	1,181	+ 0,5
2%Nb:TiO₂ – 500 °C	31,0	2,29	3,447	1,118	- 0,31

Apesar da maior viscosidade das soluções precursoras sol-gel com nióbio, mostrado no item 4.1, a espessura dos filmes dopados é menor que dos filmes finos não dopados. Isso também pode ser explicado pela densificação do material, gerando menores espessuras. Porém quando calcinados a 500 °C, o filme de TiO₂ puro apresenta menor espessura, entretanto durante a análise de elipsometria um parâmetro de “não uniformidade na espessura” foi adicionado para alguns filmes, onde o filme em questão mostrou uma não

uniformidade de 38%, mostrando que a espessura do filme no local analisado possa variar até 36 nm.

Vemos que em todas as temperaturas a rugosidade dos filmes finos dopados são inferiores ao dos filmes de TiO_2 puro. Esse fato será melhor discutido no capítulo com as caracterizações por microscopia de força atômica (AFM).

O band-gap foi determinado utilizando o modelo de Tauc-Lorentz, similar a equação de Tauc utilizada para o cálculo dos band-gaps no capítulo 4.3. Observamos pouca diferença entre o band-gap dos filmes finos dopados e não dopados, o que foi já discutido anteriormente e mostrado por estudos que mostra que a inserção do nióbio na rede cristalina pouco modifica a energia das bandas de condução e valência.

A Figura 30 mostra como a função dielétrica real varia com a espessura dos filmes finos:

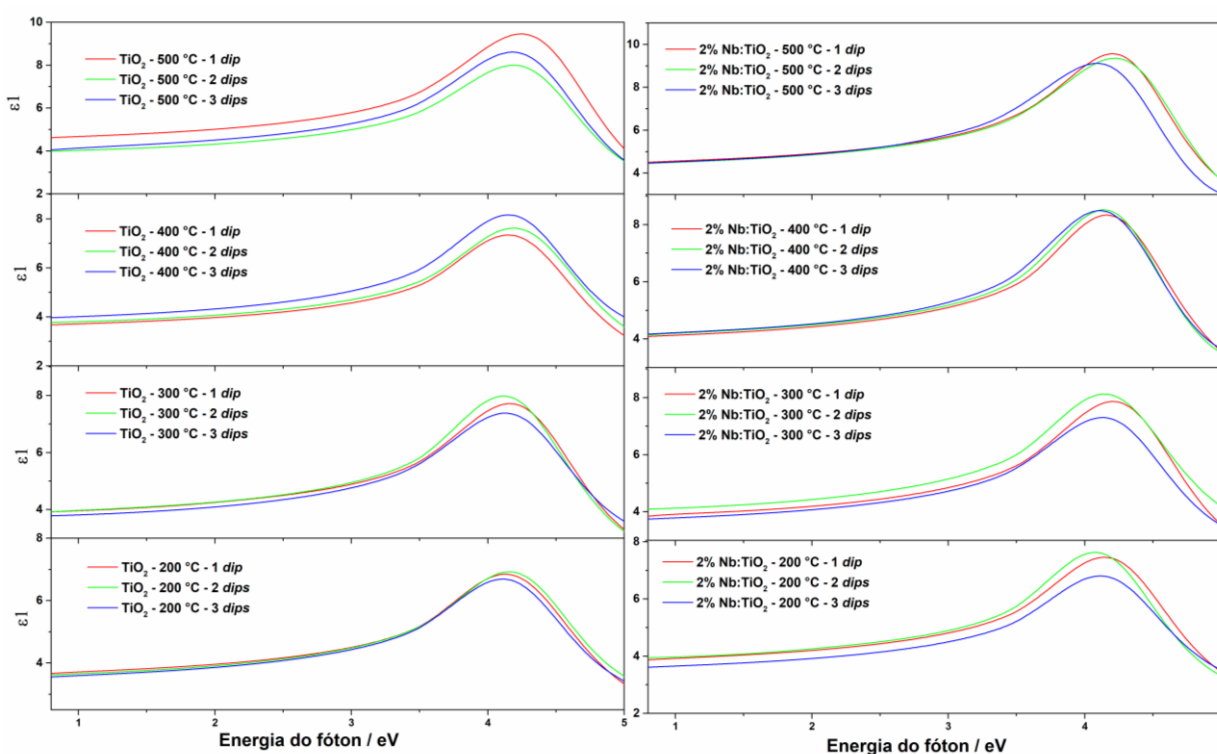


Figura 30. Função dielétrica real (ϵ_1) para os filmes finos produzidos com 1 a 3 *dips*.

Como mostrado anteriormente, existe uma variação de ϵ_1 nos materiais a medida que os recobrimentos são realizados, isso ocorre pois, apesar de ser realizado um aquecimento entre os recobrimentos, existe um gradiente de porosidade ao longo do filme. Para a grande maioria dos filmes é evidenciado que a região mais próxima ao substrato é a mais densa, isso pode ser explicado pelo fato do vidro ter uma condutividade térmica superior à do ar, fazendo com que o filme mais próximo ao substrato acabe recebendo uma maior taxa de calor em

relação ao filme mais próximo à superfície, ocorrendo uma maior densificação nessa região. Outro ponto, é o fato de existir um tratamento térmico entre cada camada, podendo gerar essa diferença de porosidade nos filmes finos.

É observado também que na região transparente do filme (0,8 – 3,0 eV) a diferença da função dielétrica real não é muito significativa, uma vez que o coeficiente de absorção é nulo nessa região e o ϵ_1 depende apenas do quadrado do índice de refração do material, porém na faixa de absorção do material essa diferença se torna mais significativa.

Essa diferença de porosidade ao longo do material pode se dar de várias formas: simples, linear, não linear e paramétrica. No caso dos filmes estudados, os com três camadas começaram a apresentar em sua totalidade um gradiente de porosidade não linear, diferente de alguns filmes de duas camadas que tinham um gradiente simples ou apenas linear. A Figura 31 evidencia o gradiente de porosidade não linear no filme de TiO_2 com três recobrimentos calcinado a 300 °C:

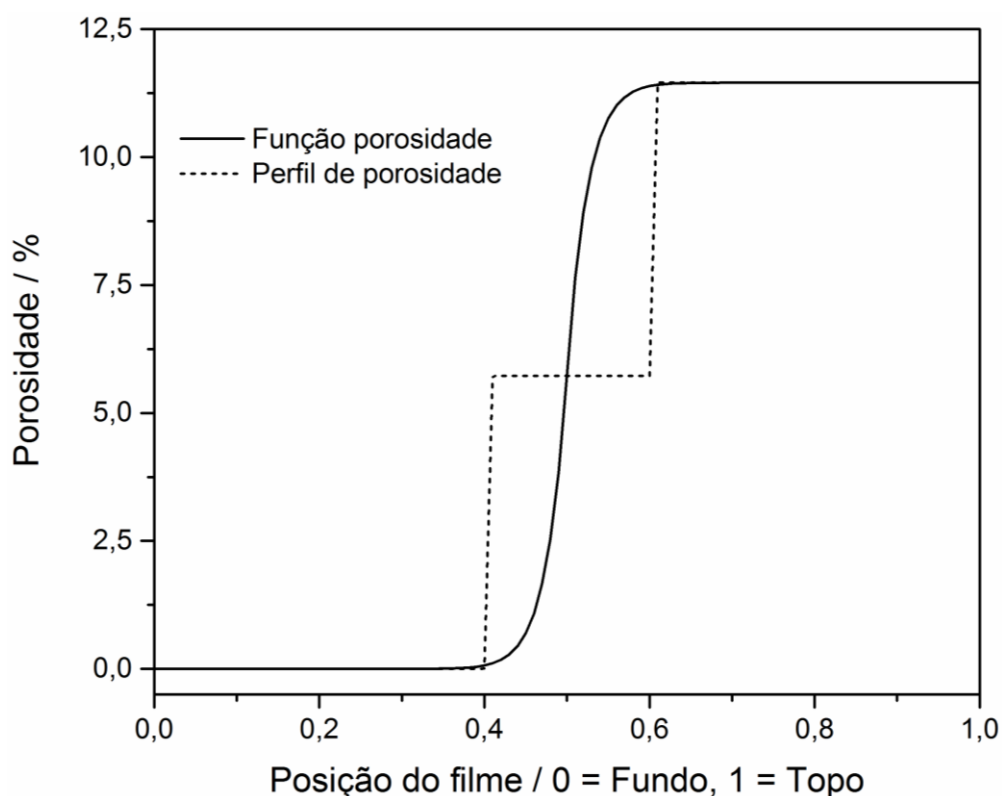


Figura 31. Função e perfil de porosidade no filme fino de TiO_2 com três recobrimentos calcinado a 300 °C.

A função de porosidade observada na Figura 31 condiz com grande parte dos filmes confeccionados nesse trabalho com dois e três recobrimentos, entretanto alguns filmes mostraram uma função porosidade diferente, como uma distribuição normal.

Esses dados de porosidade condizem com o sistema que foi realizado para a confecção dos filmes, uma vez que o processo sol-gel é conhecido por gerar filmes porosos e com um bom controle de sua porosidade. Devido ao fato de ser uma técnica que utiliza uma solução com matéria orgânica, após a calcinação do material a matéria orgânica é evaporada, atuando assim na formação de poros no material.

Apesar do gradiente de porosidade da maioria dos filmes, uma porosidade média foi calculada para os filmes levando em conta a equação de Lorentz-Lorenz. São mostradas duas expressões, na equação 25:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = (1 - P) \frac{\varepsilon_d - 1}{\varepsilon_d + 2} \quad (25)$$

$$P = 1 - \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) / \left(\frac{\varepsilon_d - 1}{\varepsilon_d + 2} \right)$$

Onde ε é a constante dielétrica do filme, P é a porosidade e ε_d é a constante dielétrica de um óxido de titânio denso na forma anatásio. Os dados da função dielétrica do filme fino e do material denso foram obtidos em 1,96 eV, pois é uma região onde a função dielétrica do TiO_2 apresenta coeficiente de extinção nulo ($k \sim 0$), e, portanto ela irá apenas depender do quadrado do índice de refração ($\varepsilon = n^2$).

A Tabela 7 mostra os valores obtidos pelas análises de elipsometria para os filmes finos de 2 e 3 recobrimentos e a Tabela 8 a porosidade média para os filmes finos.

Os mesmos fenômenos observados para os filmes com apenas um recobrimento, foram observados para os filmes com 2 e 3 recobrimentos. Os filmes dopados mostram menor espessura apesar da maior viscosidade da solução precursora, um menor valor de band-gap e uma menor rugosidade para os filmes confeccionados nas mesmas condições.

Alguns filmes finos não possuem valores de rugosidade pois a análise realizada para o ajuste do modelo teórico ao experimental não mostrou a necessidade de utilização deste parâmetro, evidenciando que a rugosidade nos filmes é muito baixa ou nula.

Tabela 7. Dados obtidos por elipsometria para os filmes finos de 2 e 3 recobrimentos.

Amostra	Espessura / nm	Rugosidade / nm	Band-gap / ± 3% eV	MSE	Diferença band- gap / %
TiO₂ – 200 °C – 2 c	77,2	-	3,513	3,902	-
TiO₂ – 300 °C – 2 c	75,6	-	3,512	4,085	-
TiO₂ – 400 °C – 2 c	73,5	-	3,554	2,086	-
TiO₂ – 500 °C – 2 c	62,5	5,63	3,462	1,815	-
TiO₂ – 200 °C – 3 c	124,8	-	3,474	4,143	-
TiO₂ – 300 °C – 3 c	133,1	-	3,441	5,558	-
TiO₂ – 400 °C – 3 c	112,8	-	3,499	4,749	-
TiO₂ – 500 °C – 3 c	101,3	9,25	3,439	5,795	-
2%Nb:TiO₂ – 200 °C – 2 c	75,1	-	3,478	2,472	- 1,00
2%Nb:TiO₂ – 300 °C – 2 c	70,0	0,20	3,503	2,107	- 0,25
2%Nb:TiO₂ – 400 °C – 2 c	67,8	-	3,510	1,698	- 1,26
2%Nb:TiO₂ – 500 °C – 2 c	58,4	2,53	3,438	1,241	- 0,70
2%Nb:TiO₂ – 200 °C – 3 c	124,8	-	3,471	4,077	- 0,09
2%Nb:TiO₂ – 300 °C – 3 c	130,3	0,11	3,419	4,761	- 0,64
2%Nb:TiO₂ – 400 °C – 3 c	106,3	0,12	3,454	3,406	- 1,30
2%Nb:TiO₂ – 500 °C – 3 c	90,1	3,85	3,292	2,132	- 4,47

Apesar das diferenças entre os filmes dopados e não dopados, vimos que a espessura do filme é um valor que é facilmente controlado com a quantidade de recobrimentos que são feitos, como mostrado nas Figuras 32 e 33:

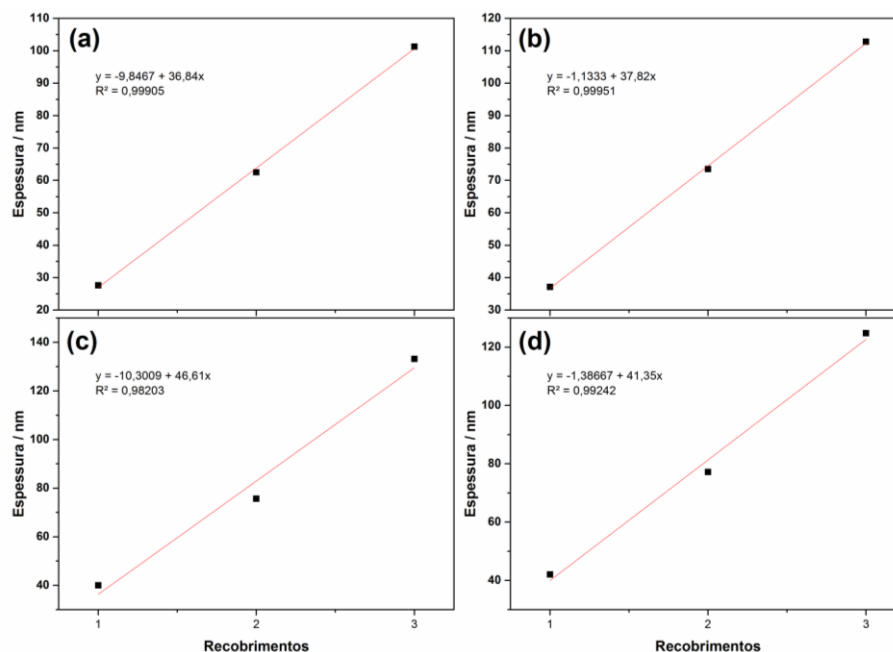


Figura 32. Correlação entre a espessura e o número de recobrimento no filme de TiO₂ calcinados a (a) 500 °C (b) 400 °C (c) 300 °C e (d) 200 °C.

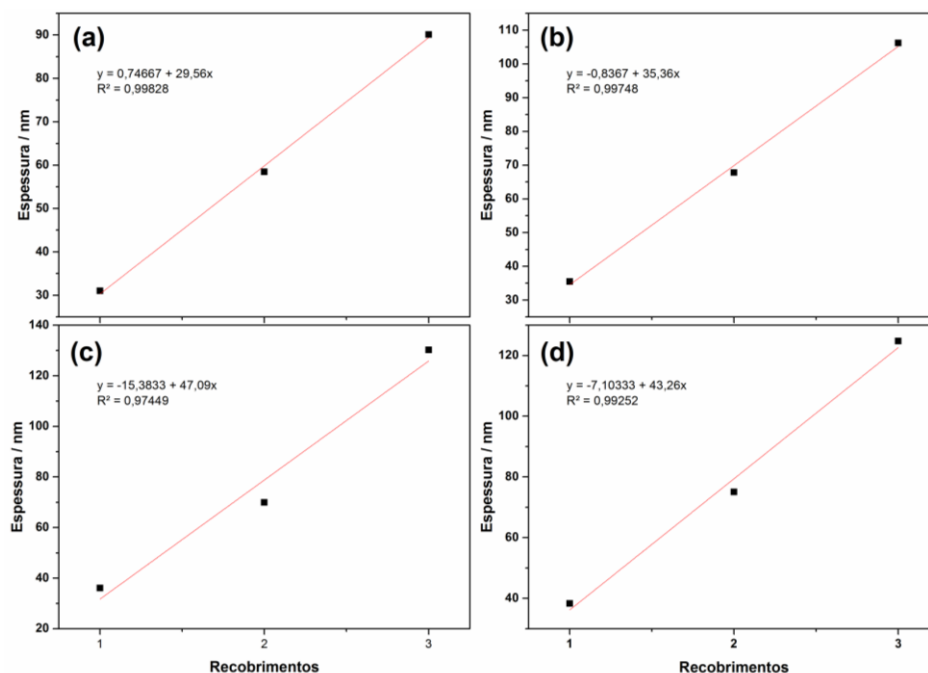


Figura 33. Correlação entre a espessura e o número de recobrimento no filme dopado de 2% Nb:TiO₂ calcinados a (a) 500 °C (b) 400 °C (c) 300 °C e (d) 200 °C.

É evidenciado que as correlações (R^2) em todos os filmes, dopado e não dopado, calcinados a 400 e 500 °C são bem melhores do que os calcinados a 200 e 300 °C. Isso se deve ao fato de que a 200 e 300 °C, os filmes finos ainda não sofreram uma densificação razoável e existe a chance de ainda conter matéria orgânica na matriz, dificultando a análise de elipsometria e consequentemente tendo uma menor correlação linear. Entretanto mesmo para esses filmes calcinados a menores temperaturas a correlação e linearidade da espessura é satisfatória.

Algumas considerações devem ser realizadas em relação aos valores de porosidade obtidos apresentados na Tabela 8. Os filmes finos calcinados a 200 e 300 °C ainda possuem grande quantidade de material amorfo, o que torna difícil assumir que o valor da função dielétrica do TiO₂ denso seja de 6,25 em 1,96 eV, fazendo com que essa porosidade possa não ser real, e o baixo valor da função dielétrica seja devido a uma mistura do material sólido amorfo, matéria orgânica e fato de não ter se densificado como os filmes calcinados a 400 e 500 °C.

Tabela 8. Dados da função dielétrica e porosidade média para os filmes finos com uma a três camadas.

Amostra	Função Dielétrica / (ϵ @1,96 eV)	Porosidade média / %
TiO₂ – 200 °C – 1 c	3,94034	22
TiO₂ – 300 °C – 1 c	4,18336	19
TiO₂ – 400 °C – 1 c	3,96095	22
TiO₂ – 500 °C – 1 c	5,00392	11
TiO₂ – 200 °C – 2 c	3,88973	23
TiO₂ – 300 °C – 2 c	4,40407	17
TiO₂ – 400 °C – 2 c	4,05213	21
TiO₂ – 500 °C – 2 c	4,29760	18
TiO₂ – 200 °C – 3 c	3,83912	24
TiO₂ – 300 °C – 3 c	4,05091	21
TiO₂ – 400 °C – 3 c	4,31241	18
TiO₂ – 500 °C – 3 c	4,50367	15
2%Nb:TiO₂ – 200 °C – 1 c	4,18559	19
2%Nb:TiO₂ – 300 °C – 1 c	4,24686	18
2%Nb:TiO₂ – 400 °C – 1 c	4,40474	17
2%Nb:TiO₂ – 500 °C – 1 c	4,88975	11
2%Nb:TiO₂ – 200 °C – 2 c	4,23826	18
2%Nb:TiO₂ – 300 °C – 2 c	4,23398	19
2%Nb:TiO₂ – 400 °C – 2 c	4,47282	16
2%Nb:TiO₂ – 500 °C – 2 c	4,83067	11
2%Nb:TiO₂ – 200 °C – 3 c	3,90254	23
2%Nb:TiO₂ – 300 °C – 3 c	4,07295	21
2%Nb:TiO₂ – 400 °C – 3 c	4,50523	15
2%Nb:TiO₂ – 500 °C – 3 c	4,84755	11

Outro ponto importante a se considerar é a utilização do valor do TiO₂ denso para os filmes finos dopados com nióbio. Como discutido no capítulo de difração de raios X, o nióbio se insere na estrutura cristalina do dióxido de titânio mudando assim seu empacotamento, volume de célula unitária e, por consequência, a densidade do material e índice de refração. Porém como não há um padrão de função dielétrica para o Nb:TiO₂, não foi possível utilizar

um valor mais próximo da realidade, então os valores de porosidade para esses filmes tem uma menor precisão.

Entretanto é evidenciado com os dados da Tabela 8 que, apesar da maior carga orgânica, os filmes finos dopados com nióbio apresentam uma menor porosidade de uma forma geral, e que com o aumento da temperatura de calcinação a porosidade tende a diminuir. O fato da porosidade dos filmes finos dopados ser menor pode estar diretamente ligado com a mudança estrutural do material, mostrando que temos, no geral, um material mais denso do que o dióxido de titânio puro.

Essas informações também evidenciam a estabilização da estrutura do TiO_2 pelo nióbio, mostrando ser um filme fino mais homogêneo e com um padrão de composição mais linear. Isso está diretamente relacionado com os aspectos dos filmes finos e, como foi discutido no item 4.1, os filmes dopados possuem melhor aspecto físico em relação aos filmes não dopados.

Para entender melhor como a dopagem de nióbio no dióxido de titânio muda suas propriedades ópticas, um estudo variando a concentração de nióbio e a temperatura de calcinação (200, 300, 400 e 500 °C) foi realizado em filmes com cinco recobrimentos. A escolha de cinco recobrimentos se deu pelo fato de que nas análises de elipsometria quanto maior a espessura do filme maior confiança teremos nos resultados de análise.

Os dados obtidos estão listados na Tabela 9.

Tabela 9. Dados obtidos por elipsometria e a porosidade média para filmes finos variando concentração de nióbio.

Amostra	Espessura / nm	Rugosidade / nm	Band-gap / $\pm 3\%$ eV	MSE	ε / @1,96 eV	Porosidade Média / %
0,5%Nb:TiO ₂ – 200 °C	148,2	1,01	3,482	2,233	4,13910	20
0,5%Nb:TiO ₂ – 300 °C	131,8	-	3,425	1,662	4,38889	17
0,5%Nb:TiO ₂ – 400 °C	120,0	-	3,371	3,452	4,85395	11
0,5%Nb:TiO ₂ – 500 °C	118,9	-	3,297	3,367	5,10369	9
3,0%Nb:TiO ₂ – 200 °C	184,5	-	3,403	3,073	4,06056	21
3,0%Nb:TiO ₂ – 300 °C	161,7	0,12	3,417	2,161	4,41730	16

3,0%Nb:TiO ₂ – 400 °C	138,2	0,82	3,373	2,768	4,77404	13
3,0%Nb:TiO ₂ – 500 °C	133,0	6,46	3,259	3,180	4,82954	12

Os mesmos fenômenos observados para os filmes de um a três recobrimentos não dopados e dopados com 2,0% de nióbio foram observados para os filmes com 0,5 e 3,0% de nióbio. Com o aumento da temperatura a espessura dos filmes finos vai diminuindo, bem como a porosidade dos mesmos, mostrando que ocorre a densificação dos filmes finos.

É evidenciado que os filmes finos com 3,0% de nióbio na estrutura apresentam maior espessura em relação ao com 0,5%, isso pode ser explicado pelo fato da solução precursora ter maior carga orgânica e inorgânica e, conseqüentemente, maior viscosidade, gerando filmes finos com maior espessura.

Comparando os dados da Tabela 9 e da Tabela 7, observamos que o filme menos poroso e mais denso é o calcinado a 500 °C com uma concentração de 0,5% de nióbio. Isso mostra que uma pequena inserção de nióbio na matriz de dióxido de titânio já causa uma modificação em suas propriedades ópticas. O valor do band-gap para a grande maioria dos filmes descrese com o aumento da quantidade de nióbio na matriz, isso pode ser explicado pelo fato do nióbio ser um metal mais rico em elétrons, ele tem maior densidade de estados e, portanto, a maior adição de nióbio na matriz modifica mais os valores de transição eletrônica do material.

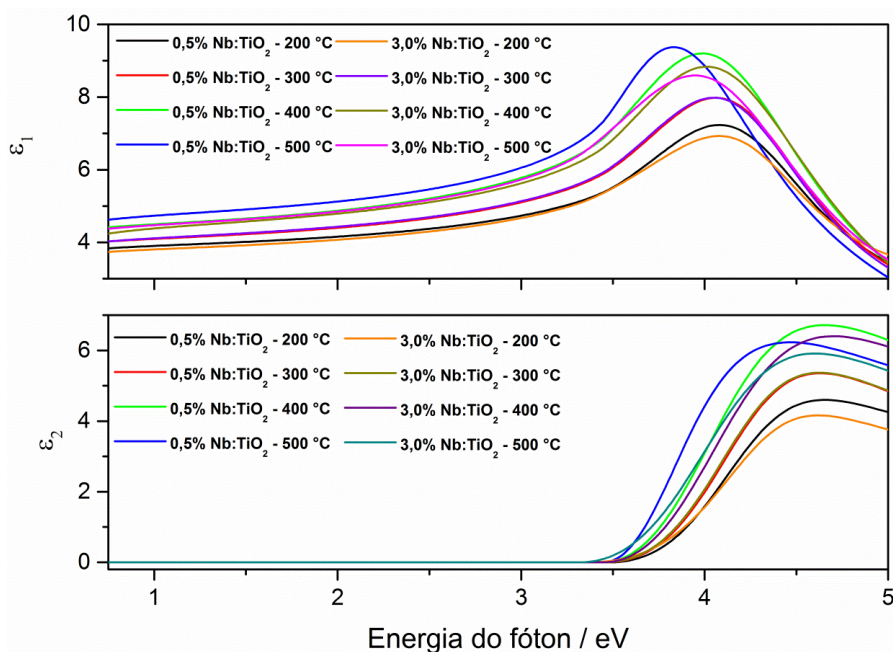


Figura 34. Função dielétrica dos filmes finos de TiO₂ dopados com 0,5 e 3,0% de nióbio.

A Figura 34 evidencia que a inserção de apenas 0,5% de nióbio na matriz de dióxido de titânio causa uma densificação do material, fazendo com que em todas temperaturas de calcinação ele tenha valores superiores da função dielétrica real e complexa em relação ao material dopado com 3,0% de nióbio. Pouca diferença é observada nos materiais calcinados a 200 e 300 °C, isso pode ser explicado pelo fato do dióxido de titânio ter maior caráter amorfo nessas temperaturas, assim a diferença dos materiais não é tão expressiva, porém o material com 0,5% de nióbio ainda possui valores superiores ao dopado com 3,0%.

Valores superiores na função dielétrica para os filmes com apenas 0,5% de nióbio podem ocorrer devido a influência da concentração na substituição entre os átomos de nióbio e titânio. Alguns trabalhos mostram que, de fato, existe uma concentração ideal de nióbio para a obtenção de melhores propriedades, sendo que essa concentração não é necessariamente alta [72, 85]. Um diagrama de fases ternário do sistema Ti-O-Nb mostra que em concentrações superiores a ~5% de nióbio, existe uma segregação de fases no qual o material será uma mistura de dióxido de titânio e uma fase rica de óxido de nióbio, e não mais uma solução sólida [105].

A Figura 35 mostra como a quantidade de nióbio na matriz modifica as funções dielétricas dos filmes finos com cinco recobrimentos e calcinados a 500 °C.

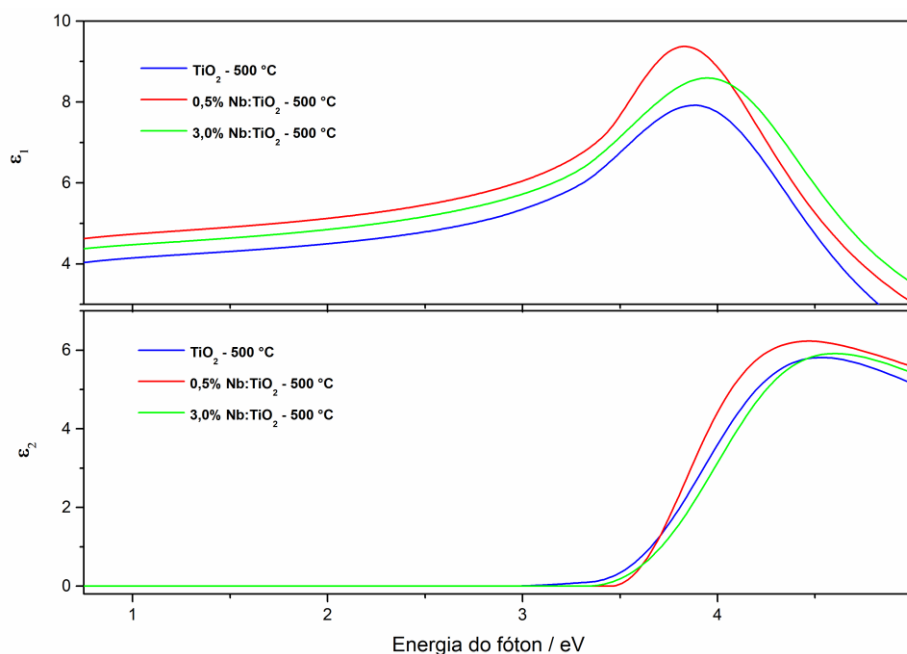


Figura 35. Comparação das funções dielétricas para os filmes finos com 5 recobrimentos e calcinados a 500 °C de TiO_2 puro e dopados com 0,5 e 3,0% de nióbio.

Como é possível observar, a adição de 0,5% de nióbio na matriz aumenta de forma considerável a densidade do material, bem como a quantidade de luz que é absorvida, que é o coeficiente de absorção do material, que está diretamente ligado com a função dielétrica

complexa dele. Isso nos mostra que para certas aplicabilidades os filmes finos dopados com nióbio podem ter uma performance melhor frente a um filme de dióxido de titânio puro, assuntos que serão melhores tratados no capítulo sobre os ensaios de aplicação dos materiais.

4.4. Microscopia de Força Atômica

As micrografias de força atômica foram obtidas visando elucidar a morfologia, textura e rugosidade dos filmes finos estudados. Os filmes finos utilizados no estudo foram os de TiO_2 e 2,0% Nb: TiO_2 , ambos com cinco recobrimentos e calcinados na temperatura de 500 °C.

As Figura 36 e 37 mostram a micrografia de força atômica dos filmes finos e o aspecto tridimensional deles:

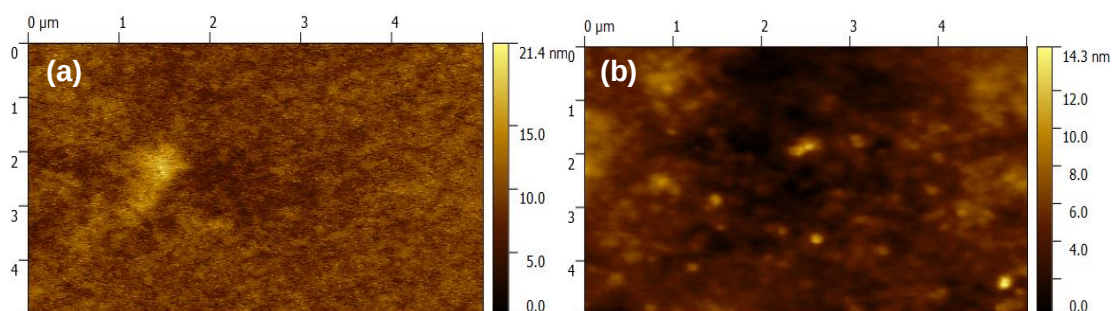


Figura 36. Micrografia de força atômica dos filmes finos de (a) TiO_2 e (b) 2,0% Nb: TiO_2 .

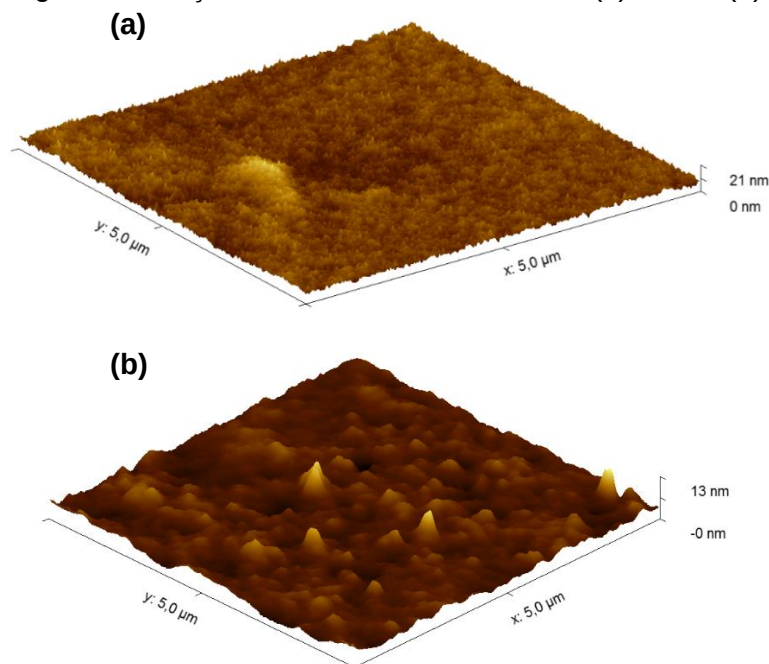


Figura 37. Micrografias de força atômica em visão tridimensional para os filmes finos de (a) TiO_2 e (b) 2,0% Nb: TiO_2 .

As imagens mostram um perfil diferente para cada material. O filme fino de TiO_2 mostra uma superfície plana com certa rugosidade e um tamanho de partícula aparentemente menor em relação ao filme fino dopado, com diferentes perfis como mostrado na Figura 38.

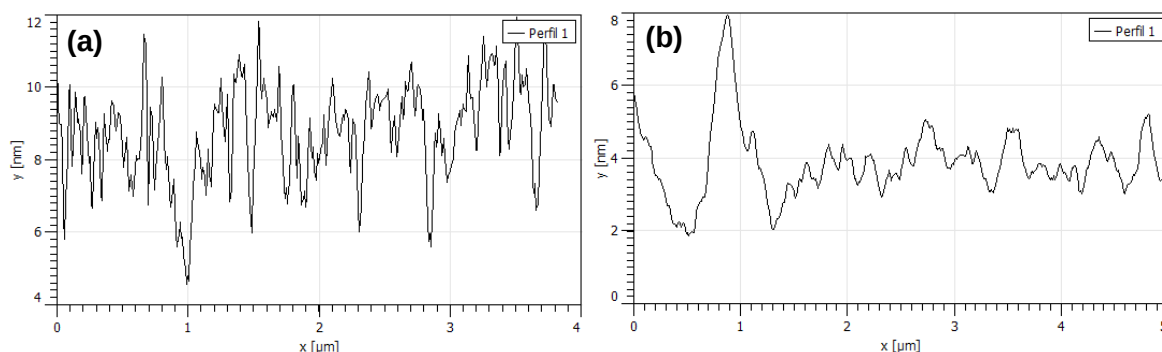


Figura 38. Perfis topográficos dos filmes finos de (a) TiO_2 e (b) $2,0\%\text{Nb}:\text{TiO}_2$.

Como mostrado nos perfis topográficos dos filmes, o filme contendo 2,0% de nióbio apresenta uma certa rugosidade micrométrica em relação ao filme fino de TiO_2 puro, gerando uma não uniformidade maior na espessura ao longo do plano xy, enquanto o filme de TiO_2 puro mostra um perfil diferente, com uma rugosidade mais evidenciada e maior variação de altura.

Entretanto, quando a análise é realizada em uma dimensão menor ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$), diferentes características morfológicas são evidenciadas nos materiais, como mostrado nas micrografias de força atômica da Figura 39.

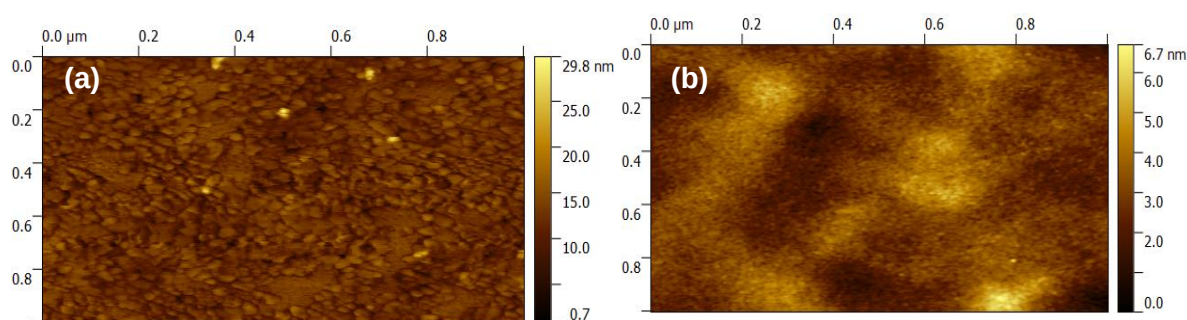


Figura 39. Micrografias de força atômica com escala $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ para o filme fino de (a) TiO_2 e o filme (b) $2,0\%\ \text{Nb}:\text{TiO}_2$.

Com uma maior magnificação é observado que as partículas de TiO_2 puro são maiores do que as do filme dopado com nióbio, fato que será corroborado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Só foi possível observar as partículas quando a área em estudo foi localizada em um menor espaço, e ainda é observada a morfologia do filme de TiO_2 com uma rugosidade em um perfil plano, enquanto para o filme dopado observamos a presença de

partículas em picos e vales, mostrando a rugosidade micrométrica. A Figura 40 mostra a topografia tridimensional dos filmes.

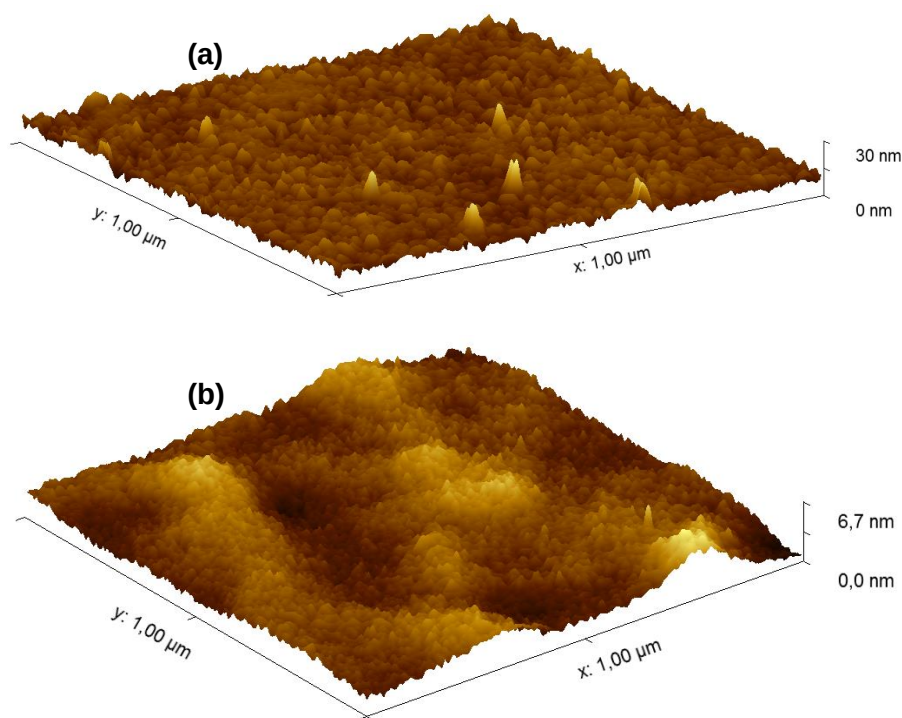


Figura 40. Micrografias de força atômica em visão tridimensional, em escala de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ para os filmes finos de (a) TiO_2 e (b) 2,0% Nb: TiO_2 .

Essa análise em uma menor área traz informações que não eram observadas em uma análise de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, mostrando que de fato o tamanho das partículas do filme fino dopados são menores em relação ao filme não dopado, e a morfologia do filme muda com a adição de nióbio. Isso está diretamente ligado à confecção dos filmes finos pelo método dip-coating, e essa é uma evidência para o filme dopado com nióbio ter melhor aparência e transparência quando feito em maiores velocidades, devido à restrição do tamanho da partícula, como mostrado em outro estudo relacionado [102].

Mesmo em uma menor área de análise é possível observar o perfil diferente dos filmes, onde o TiO_2 mostra uma rugosidade nanométrica em uma superfície plana, e o filme dopado uma rugosidade micrométrica acompanhada de uma nanométrica. A Figura 41 ilustra os perfis topográficos dos filmes.

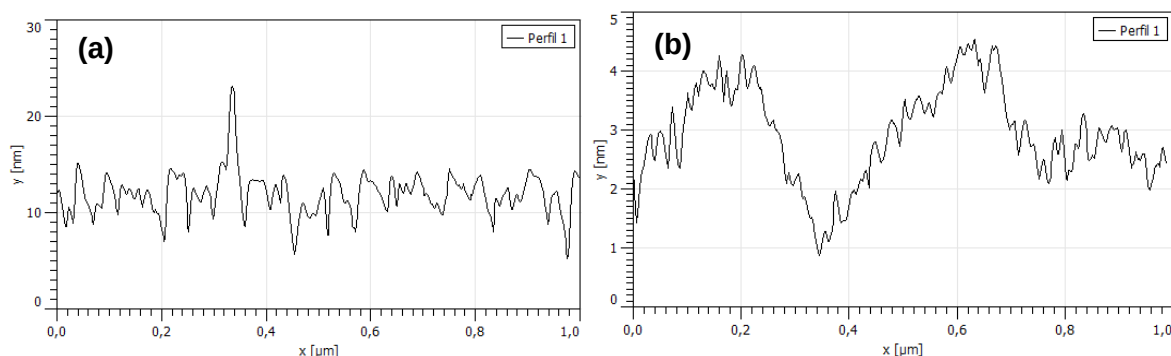


Figura 41. Perfis topográficos dos filmes finos de (a) TiO_2 e (b) $2,0\%\text{Nb}:\text{TiO}_2$ em $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

Para calcular a rugosidade dos filmes finos no AFM, uma área quadrada foi utilizada em diversos pontos da micrografia e o valor de rugosidade quadrática média (RMS) foi utilizado. Os resultados foram tratados a fim de se obter uma média e um desvio padrão para as amostras, os valores obtidos foram $(2,2 \pm 0,1)$ nm para o filme fino de TiO_2 e $(0,6 \pm 0,2)$ nm para o filme fino dopado com nióbio. Os valores de rugosidade corroboram com as análises de elipsometria realizadas, onde a rugosidade dos filmes finos dopado são sempre menores em comparação ao filme fino não dopado.

4.5. Microscopia eletrônica de transmissão

Os filmes utilizados nas análises foram os de TiO_2 e $2,0\%\text{Nb}:\text{TiO}_2$, calcinados a 500°C e com três recobrimentos. A Figura 42 mostra o filme fino raspado do substrato de vidro, e como ele se mantém estruturado após a raspagem, evidenciando que o filme possui fortes ligações entre as partículas que o compõe. O espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) também na Figura 42 mostra a presença de titânio e nióbio, mostrando que a inserção de nióbio na matriz de dióxido de titânio ocorreu como discutido anteriormente.

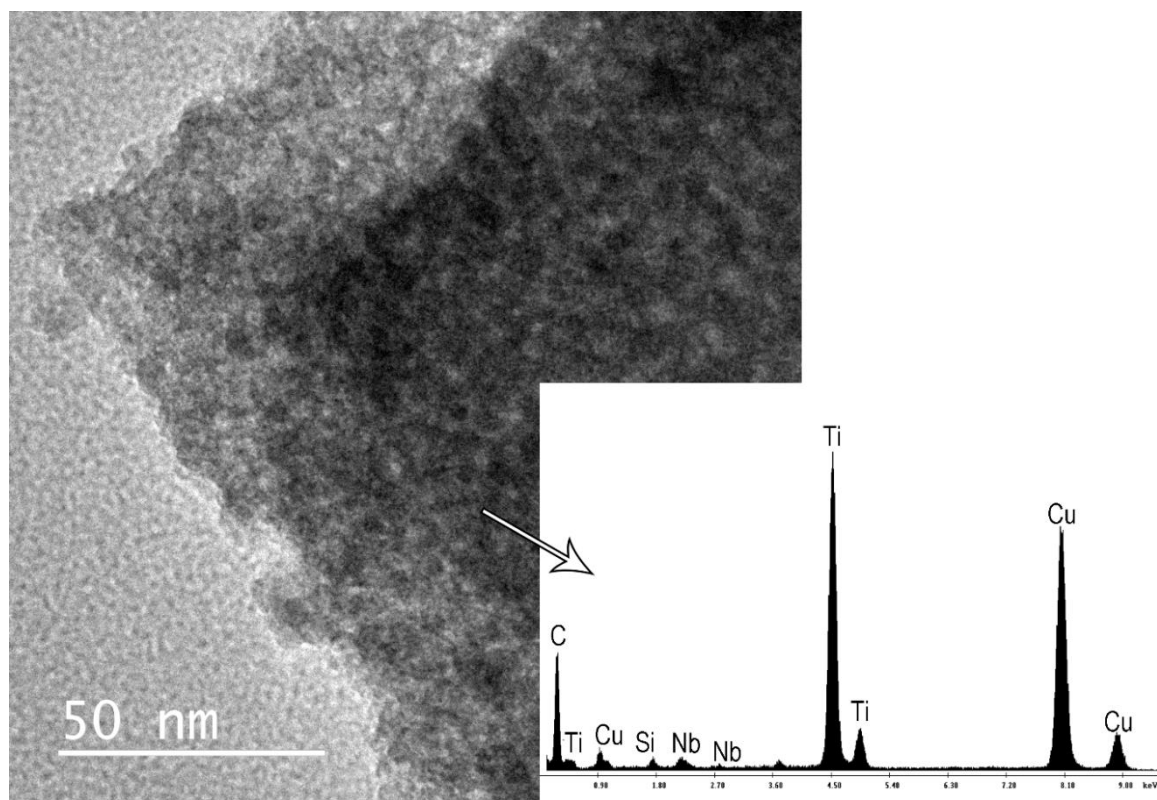


Figura 42. Microscopia eletrônica de transmissão e espectro de EDS do filme fino de 2,0%Nb:TiO₂ calcinado a 500 °C.

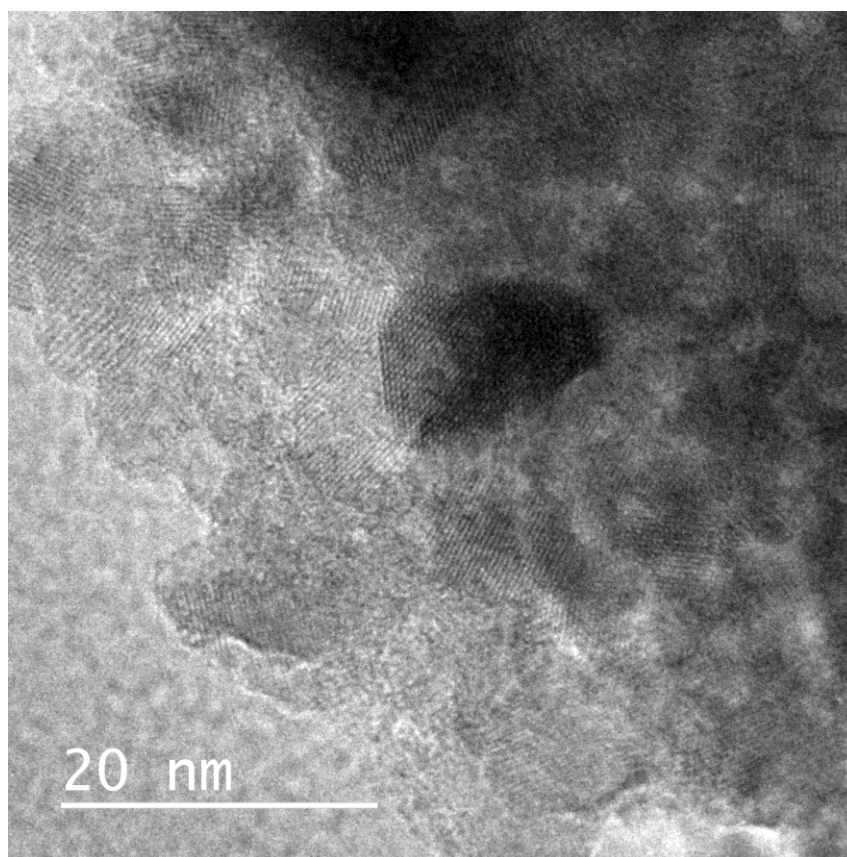


Figura 43. HRTEM do filme fino de 2,0%Nb:TiO₂ 500 °C em maior magnificação.

A Figura 43 mostra uma maior magnificação da imagem. É possível observar os padrões de interferência no material devido à organização atômica que existe em materiais cristalinos, mostrando assim que o filme fino dopado é um material policristalino com partículas pequenas e coesas, com uma ordenação de crescimento aleatória, onde existem planos cristalinos sobrepostos na imagem, que é uma característica típica de um sistema sol-gel.

Com uma maior magnificação é possível observar os padrões de interferência e medir o espaçamento entre eles, o que é mostrado na Figura 44:

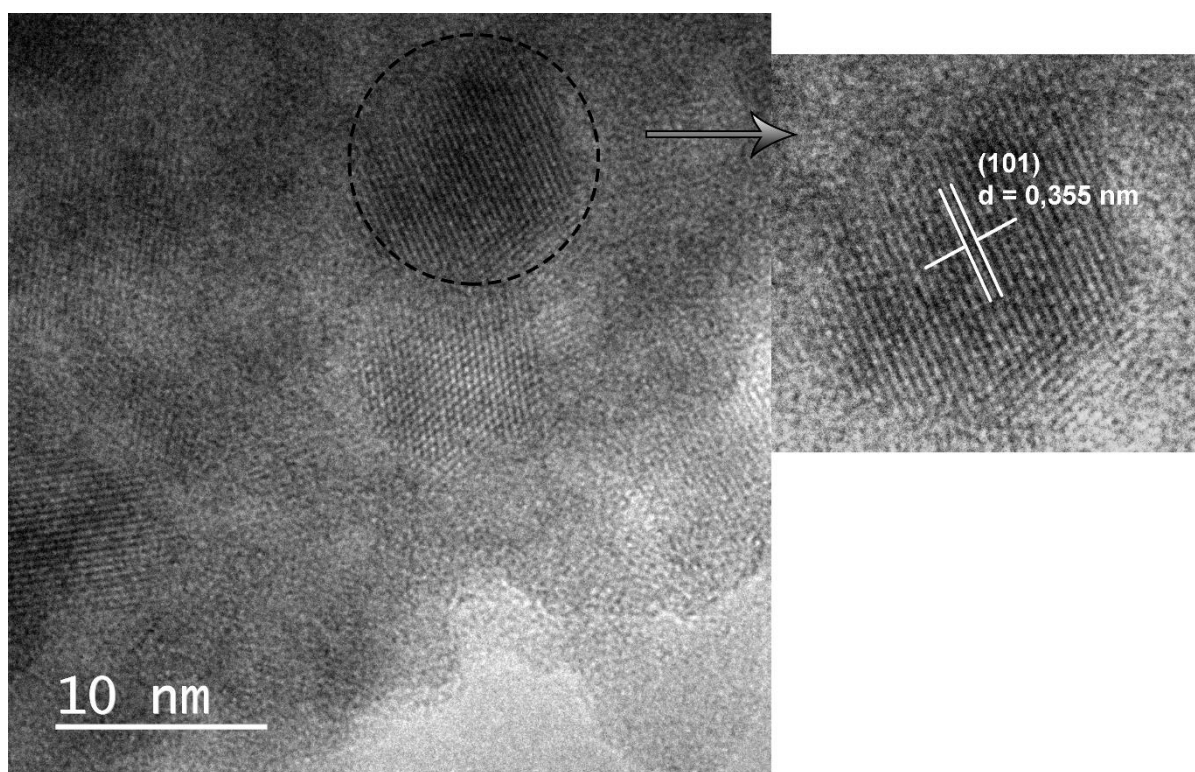


Figura 44. HRTEM mostrando os padrões de interferência e a distância interplanar do plano cristalográfico (101) do anatásio para o filme fino dopado com 2,0% de nióbio.

O mesmo tratamento de imagens e preparo da amostra foi realizado para o filme fino de TiO_2 calcinado a 500 °C. A Figura 45 mostra o mesmo padrão policristalino do material, semelhante ao do filme fino dopado com nióbio, evidenciando que a organização dos cristais na matriz do filme fino não é modificada, porém o tamanho da partícula é maior, como pode ser visto.

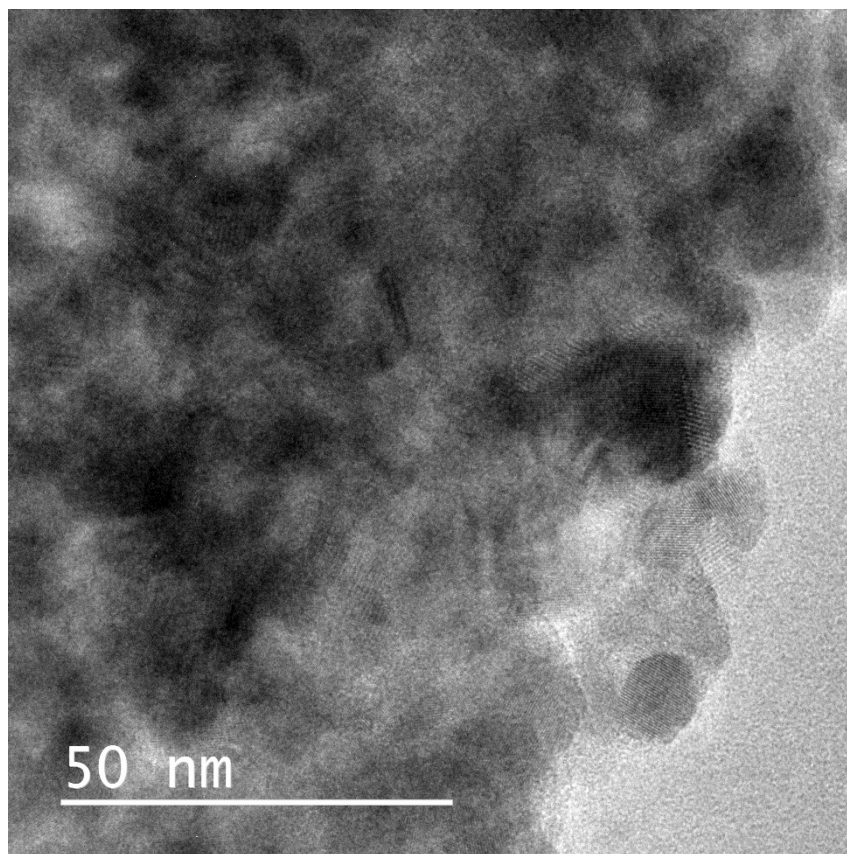


Figura 45. Microscopia eletrônica de transmissão para o filme fino de TiO_2 puro calcinado a 500 °C.

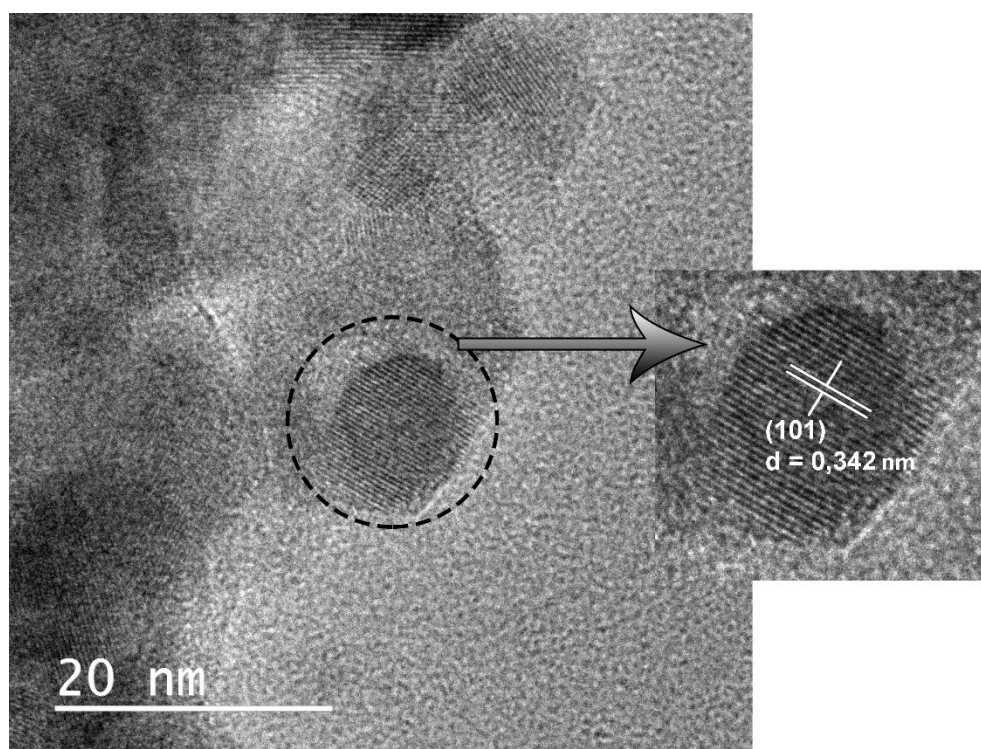


Figura 46. Micrografia eletrônica com maior magnificação do filme de TiO_2 evidenciando a distância interplanar do plano cristalográfico (101) do anatásio.

Em uma maior magnificação, na Figura 46, é possível observar melhor os padrões de interferência devido à presença de um sistema cristalino no material. O espaçamento medido também é diferente do observado para o filme fino dopado com nióbio, também mostrado nas caracterizações utilizando DRX.

As figuras anteriores foram utilizadas na construção da frequência do tamanho de partículas, como mostrado na Figura 47.

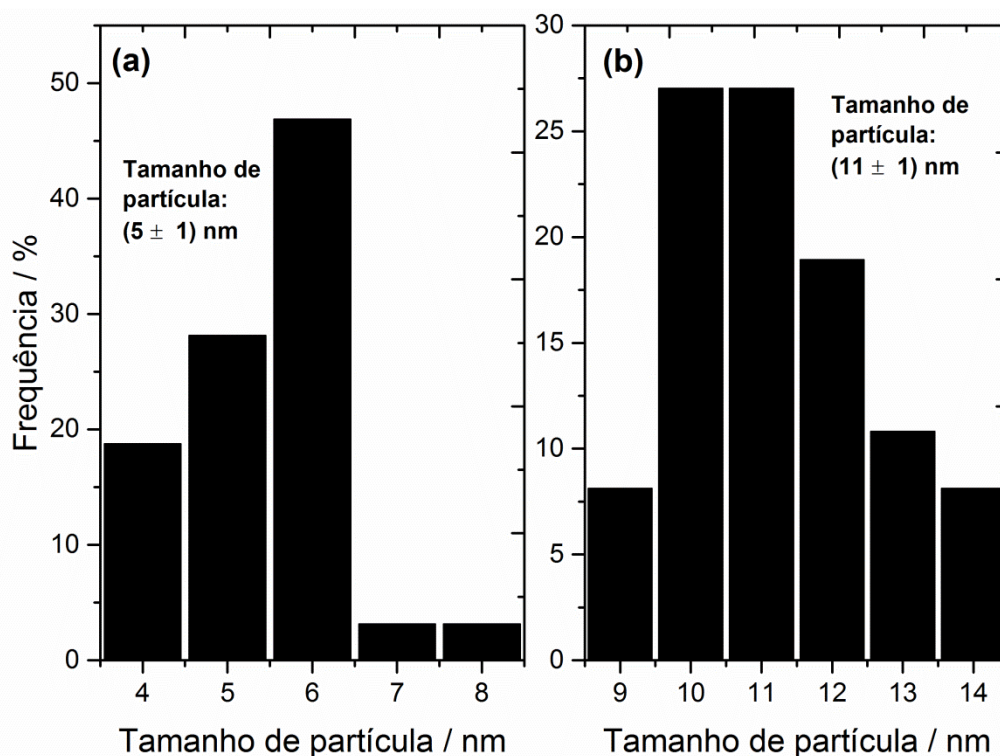


Figura 47. Frequência de distribuição de tamanho de partícula para o filme de (a) 2,0%Nb:TiO₂ e (b) TiO₂.

O tamanho médio das partículas do filme fino dopado é metade do valor para o filme não dopado. Isso mostra que a inserção de nióbio na rede cristalina inibe o crescimento das partículas, fazendo com que o filme fino possa ser confeccionado em maiores velocidades pelo método dip-coating, pois com essa restrição do crescimento da partícula o filme não terá partículas submicrométricas e, portanto, terá melhor aspecto físico. Esses valores de tamanho de partícula também corroboram com os valores encontrados para o tamanho do cristalito através da técnica de DRX.

A transformada de Fourier (FFT) das micrografias de transmissão foi realizada para determinar o espaçamento interplanar através da análise do espaço recíproco da imagem. As transformadas podem ser vistas na Figura 48.

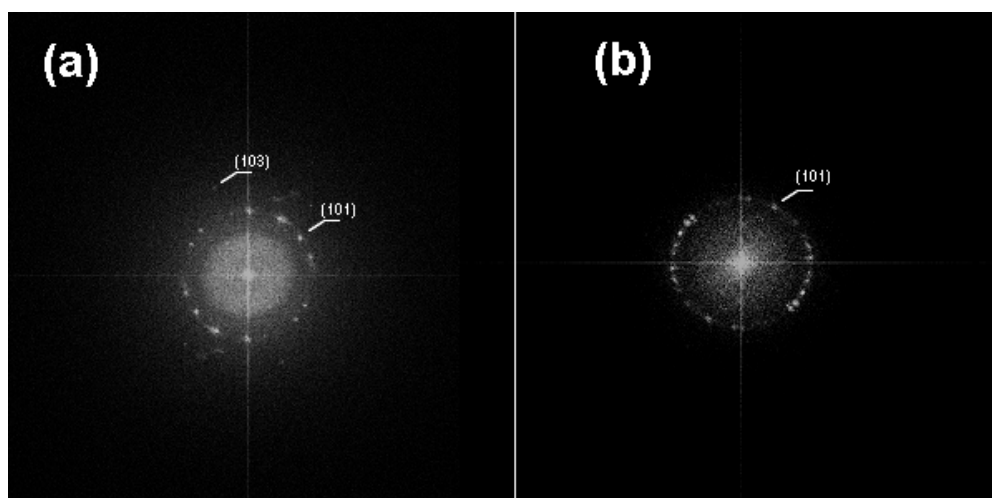


Figura 48. Imagem referente a Transformada de Fourier das micrografias da (a) Figura 47 do TiO_2 e (b) Figura 44 do $2,0\%\text{Nb}:\text{TiO}_2$.

A FFT dos filmes de dióxido de titânio puro e dopado mostram principalmente um anel com sinal forte, isso é típico de materiais policristalinos que estão com a diferentes orientações em relação ao feixe, fazendo com que vários sinais apareçam na transformada.

Em ambas as amostras, o plano (101) da fase anatásio mostra grande contagem, evidenciando que os cristais dos materiais estão preferencialmente orientados nessa direção cristalográfica. Entretanto, para a amostra de TiO_2 é observado pontos fora do anel principal do (101), mostrando que alguns cristais da amostra estão orientados no plano (103). A Tabela 10 mostra as distâncias interplanares calculadas para ambos materiais:

Tabela 10. Dados do espaçamento interplanar da fase anatásio obtido através da transformada de Fourier.

Amostra	Plano	Espaçamento / nm
TiO_2	(101)	0,3444
	(103)	0,2419
$2,0\% \text{Nb}:\text{TiO}_2$	(101)	0,3554

A dopagem de nióbio no dióxido de titânio causou um aumento de 3,8% na distância interplanar do material, corroborando com as análises realizadas por DRX no material.

4.7. Testes de aplicação

4.7.1. Testes de ângulo de contato

Os ensaios de ângulo de contato dos filmes finos estão diretamente ligados à molhabilidade do material, que é uma propriedade importante quando queremos entender propriedades superficiais em relação a interação do filme fino com o solvente em questão.

Em ensaios de fotocatalise, quanto maior a molhabilidade maior é a interação entre o filme e o solvente, fazendo com que a superfície do filme esteja em contato melhor com a solução contendo o poluente orgânico em estudo. Portanto a molhabilidade dos filmes foi avaliada frente a água destilada pelo método da gota, que também está relacionado a hidrofobicidade e hidroflicidade do filme fino.

A Figura 49 mostra os ensaios realizados com as gotas e a Tabela 11 os dados calculados para os filmes finos em estudo:

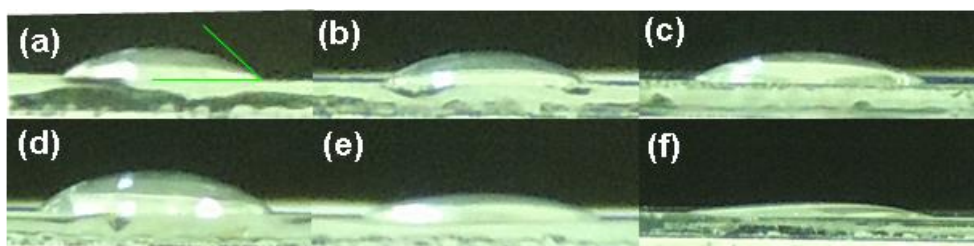


Figura 49. Fotos das gotas de água destilada sob os filmes com um recobrimento de TiO_2 calcinados a (a) 300 °C (b) 400 °C e (c) 500 °C, e filmes com 1 recobrimento de TiO_2 dopados com com 2,0% de nióbio calcinados a (d) 300 °C (e) 400 °C e (f) 500 °C.

Tabela 11. Valores dos ângulos de contatos medidos para alguns filmes finos em estudo.

Amostra	Ângulos / °			Média / °	Desvio Padrão / °	Ângulo de contato / °
TiO_2 – 300 °C	36,321	35,593	32,639	35,593	1,949	36 ± 2
TiO_2 – 400 °C	30,738	28,843	34,862	30,738	3,077	31 ± 3
TiO_2 – 500 °C	20,726	25,313	20,283	20,726	2,785	21 ± 3
2,0%Nb: TiO_2 – 300 °C	45,535	42,519	47,703	45,535	2,603	46 ± 3
2,0%Nb: TiO_2 – 400 °C	11,336	15,147	12,941	12,942	1,913	13 ± 2
2,0%Nb: TiO_2 – 500 °C	5,578	7,896	6,443	6,443	1,171	6 ± 1

Com os valores obtidos mostrados na Tabela 11, observamos que em ambos filmes o ângulo de contato decresce com o aumento da temperatura. Isso é explicado pelo fato de que o aumento da temperatura de calcinação ocorre a mudança de fase do material amorfo para anatásio, e é de conhecimento da literatura que a forma anatásio do dióxido de titânio tem alto caráter hidrofílico [20]. Um estudo também mostra que o aumento da porosidade dos materiais diminui sua molhabilidade [112]; como os filmes dopados com nióbio apresentam, no geral, uma menor porosidade, isso está ligado com seu maior ângulo de contato. Esse comportamento também é observado nas amostras do filme não dopado a 300 e 400 °C, em que a transformação do filme para a fase anatásio ainda está ocorrendo, enquanto a 500 °C ele já cristalizou totalmente. Isso explica a proximidade dos valores para 300 e 400 °C para o TiO_2 .

Já os filmes dopados com 2,0% de nióbio a 400 °C já tem uma acentuada redução do ângulo de contato, que ocorre, pois, como discutido nos resultados de difração de raios X, a 400 °C o filme fino já está cristalizado na fase anatásio, bem como a 500 °C. A Figura 50 mostra a variação do ângulo de contato com a temperatura de calcinação:

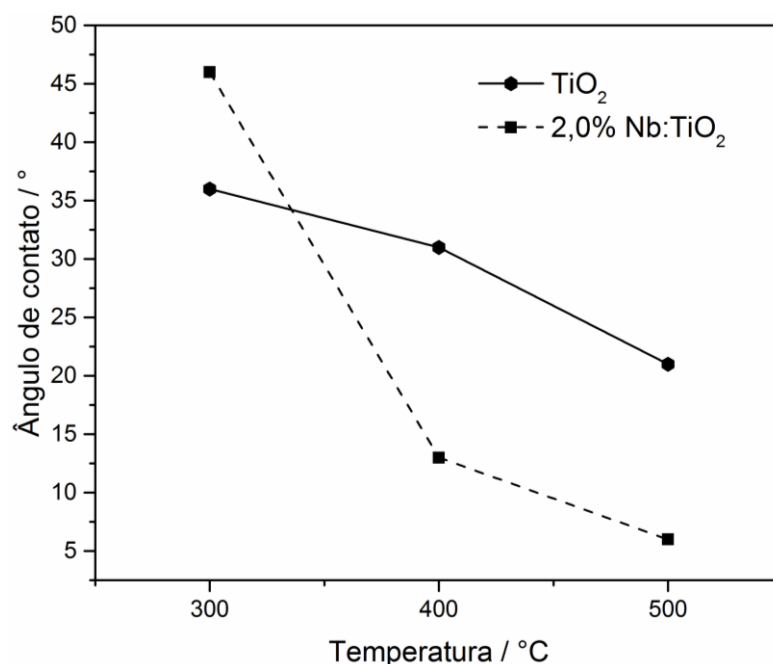


Figura 50. Ângulo de contato por temperatura para filme fino não dopado e dopado com 2,0% de nióbio.

Essa molhabilidade superior dos filmes dopados com nióbio pode ser explicada pela rugosidade micrométrica observada no filme dopado, aumentando a área de contato com o material. E como discutido anteriormente, a inserção de nióbio no material aumenta a

densidade de estados do material e o mecanismo de hidrofiliçidade está diretamente ligado a formação de pares elétron-buraco no material, como discutido por Fujishima [4, 20].

O ângulo de contato dos filmes finos de TiO_2 medidos neste trabalho estão em concordância com a literatura [35, 38, 113], enquanto outros trabalhos mostram que filmes finos dopados com nióbio não apresentam modificação no ângulo de contato ou eles ficaram maiores [114, 115]. Em contrapartida aos resultados obtidos nesse trabalho, que mostraram maior ângulo de contato.

4.7.2. Ensaio fotocatalítico

A atividade fotocatalítica foi avaliada utilizando o corante industrial azul de metileno e também os filmes de TiO_2 e 2%Nb: TiO_2 calcinados a 400 °C e com três recobrimentos. A escolha se deu pensando nos filmes que tiveram diferença nas propriedades ópticas obtidas por elipsometria, principalmente a constante dielétrica complexa dos mesmos, onde foi observado que o material dopado com nióbio apresentava um valor superior ao não dopado.

A Figura 51 mostra a absorbância da solução contendo o corante e o filme fino ao longo do tempo, mostrando a queda da absorbância da solução, ou seja, a degradação do corante:

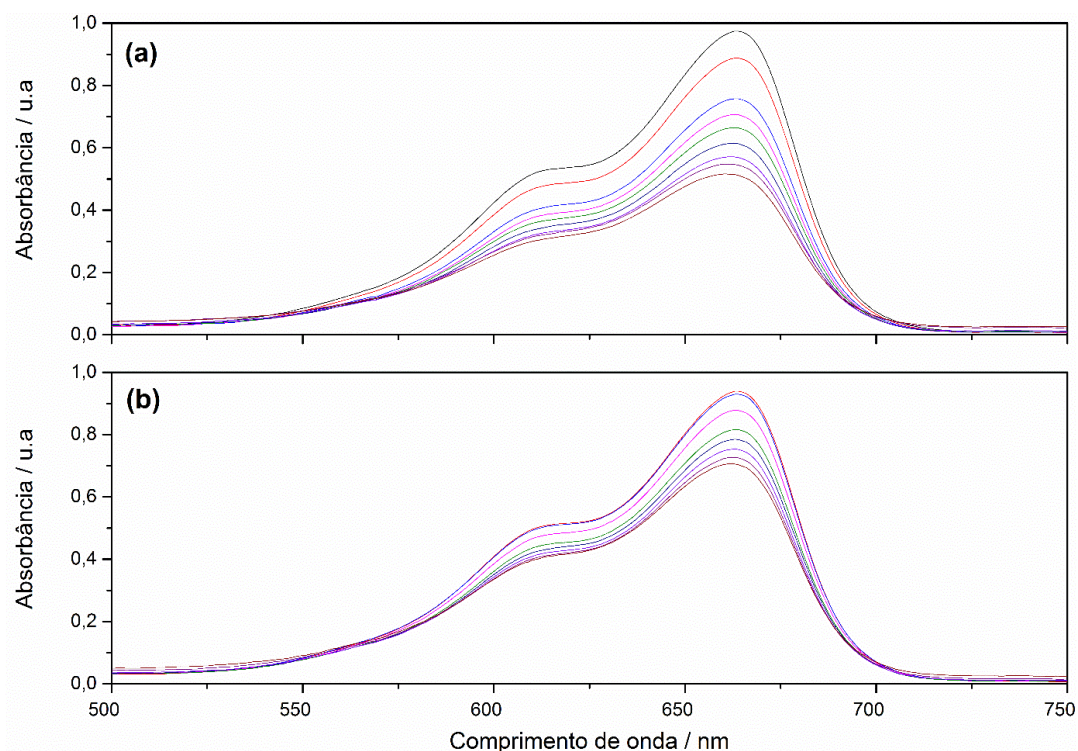


Figura 51. Comparação entre a absorbância da solução de azul de metileno com filme fino de (a) TiO_2 dopado com 2% de nióbio e (b) TiO_2 puro.

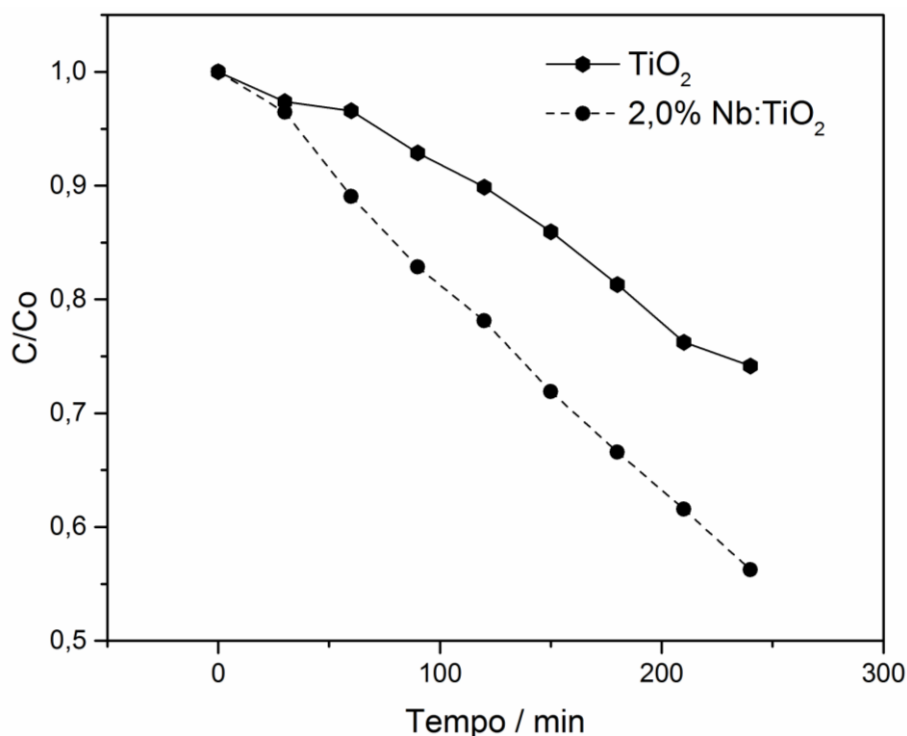


Figura 52. Degradação do corante azul de metileno com os filmes finos.

A Figura 51 mostra o espectro UV-Vis de degradação do corante azul de metileno enquanto a Figura 52 evidencia a taxa de degradação do corante. Após a primeira leitura, a degradação foi similar para os materiais, porém após esse tempo a degradação do filme dopado com nióbio se mostrou maior do que o do filme fino puro. A degradação final foi de 26% para o filme fino de TiO₂ e 44% para o filme dopado com 2,0% de nióbio, uma degradação 18% maior em valor absoluto e 70% maior em relação ao material não dopado.

Estudos realizados na literatura mostram que o filme fino de TiO₂ é um fotocatalisador mais eficiente do que o material dopado com nióbio, frente a diversos corantes e moléculas orgânicas [25, 83, 116], contrariando os resultados obtidos nesse trabalho. Os ensaios realizados foram analisados a fim de se obter uma cinética responsável pela degradação do corante azul de metileno. O comportamento cinético da reação é de primeira ordem, como descrito na equação 26:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (26)$$

O comportamento cinético pode ser observado na Figura 53, onde existe uma boa correlação linear para o filme fino dopado e uma correlação razoável para o filme fino não dopado.

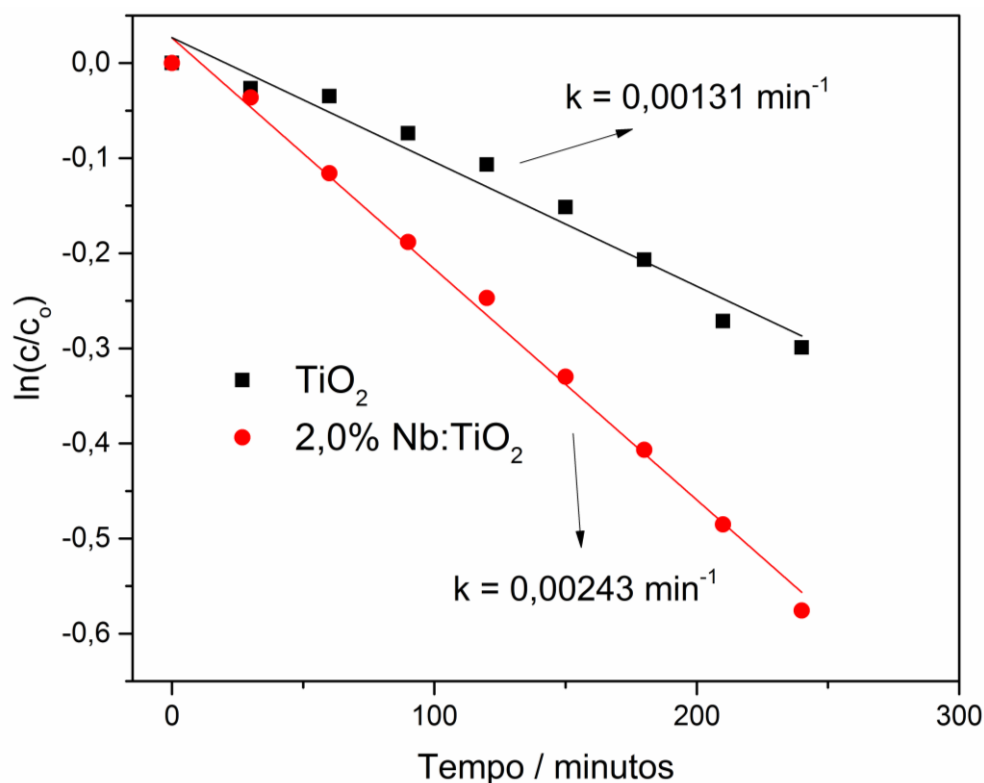


Figura 53. Cinética de reação de primeira ordem para os filmes finos.

A Figura 53 mostra que a constante da cinética de reação para o filme fino dopado é quase duas vezes maior do que a do filme não dopado. O tempo de meia-vida das reações em questão são de 285 minutos para o filme fino dopado com nióbio e 529 minutos para o filme fino não dopado, mostrando assim a maior eficiência do material dopado como um fotocatalisador na degradação do azul de metileno.

Esses resultados refletem todas propriedades obtidas e caracterizadas nos capítulos anteriores da dissertação. No capítulo de caracterização por elipsometria, o material dopado com nióbio mostra valores superiores para a função dielétrica complexa, isso está diretamente relacionado com a quantidade de luz que é absorvida pelo material, mostrando que ele realmente poderia ser superior em um teste de atividade fotocatalítica.

Os resultados de molhabilidade também mostraram que a interação dos filmes dopados com nióbio é mais eficaz, pois o ângulo de contato é menor, isso pode levar a melhor interação entre o corante e o filme fino.

5. CONCLUSÕES

Através de diversos estudos realizados para a síntese da solução de dióxido de titânio contendo nióbio, o processo sol-gel se mostrou eficiente, adequado para a confecção dos filmes finos estabelecidos, fornecendo soluções precursoras estáveis, com um bom controle dos parâmetros físico-químicos, além de ser uma formulação inédita. O método dip-coating se mostrou ideal para a confecção dos filmes, com um bom controle da espessura deles e fornecendo filmes finos sem trincas e com boa aparência.

A inserção de nióbio promoveu modificações significativas na estrutura do material, mostrando que realmente ocorre a criação de um defeito de substituição catiônica entre o íon Nb^{5+} e o Ti^{4+} . Apesar da mudança estrutural do material, pouca mudança no valor de band-gap do material foi observada, evidenciando realmente que há pouca modificação na sua estrutura de banda.

O estudo da morfologia e textura do material mostrou mudanças na rugosidade e nos perfis topográficos nos filmes com nióbio, evidenciando que o material dopado tem uma rugosidade em escala micrométrica e nanométrica, diferente do material não dopado, que apresenta apenas uma rugosidade nanométrica.

Em todos os casos, a inserção de nióbio gerou filmes finos mais densos, com maior absorção de luz. Ocorreu também uma mudança significativa nas propriedades ópticas do material, onde é possível modular essas propriedades com a variação da concentração de nióbio na matriz, bem como temperatura de calcinação e espessura dos filmes.

Nos ensaios de aplicação os filmes finos dopados apresentaram melhores resultados do que os filmes finos de dióxido de titânio puro. Ele se mostrou um filme fino mais hidrofílico e com maior capacidade de degradação do azul de metileno, com potencial para utilização em diversas aplicações.

Os resultados obtidos nesse trabalho proporcionaram um melhor entendimento das propriedades físicas e químicas alcançadas pela inserção de nióbio na matriz de dióxido de titânio. Devido sua melhor homogeneidade, o filme fino dopado com nióbio se mostra um material promissor para uso industrial. Esse tipo de material poderia ser aplicado em diversas áreas, como por exemplo em: células solares, vidros inteligentes, superfícies hidrofílicas, descontaminação de poluentes orgânicos, recobrimentos antimicrobianos e proteção anticorrosiva.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Initiative, U.S.N.N. *Nanotechnology Timeline*. 2016 [Citado em: 10/03/2017]; Disponível em: <https://www.nano.gov/timeline>.
2. Fujishima, A. and K. Honda, *Eletrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. *Nature*, 1972. **238**(7): p. 37-38.
3. Macwan, D.P., P.N. Dave, and S. Chaturvedi, *A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications*. *Journal of Materials Science*, 2011. **46**(11): p. 3669-3686.
4. Nakata, K. and A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012. **13**(3): p. 169-189.
5. Li, W., et al., *A Perspective on Mesoporous TiO₂ Materials*. *Chemistry of Materials*, 2014. **26**(1): p. 287-298.
6. Ivanov, S., et al., *Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur- and Carbon-Codoped TiO₂ Nanoparticles*. *Nanoscale Research Letters*, 2016. **11**.
7. Tangale, N.P., et al., *Synthesis of Sn-containing anatase (TiO₂) by sol-gel method and their performance in catalytic water splitting under visible light as a function of tin content*. *Materials Letters*, 2016. **171**: p. 50-54.
8. Ayati, A., et al., *A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant*. *Chemosphere*, 2014. **107**: p. 163-174.
9. Branco, P.d.M. *Nióbio Brasileiro*. 2016 [Citado em: 19/03/2017]; Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>.
10. Wan, G., et al., *Transparent conductive Nb-doped TiO₂ films deposited by RF magnetron co-sputtering*. *Applied Surface Science*, 2015. **357**: p. 622-625.
11. Jung, S.Y., et al., *Thermoelectric Properties of Nb-Doped Ordered Mesoporous TiO₂*. *Journal of Electronic Materials*, 2011. **40**(5): p. 652-656.
12. Su, H., et al., *The Synthesis of Nb-doped TiO₂ Nanoparticles for Improved-Performance Dye Sensitized Solar Cells*. *Electrochimica Acta*, 2015. **182**: p. 230-237.
13. Titânio, N. *NAS titânio e as curiosidades sobre a descoberta do metal titânio*. [Citado em: 10/03/2017]; Disponível em: <http://www.nastitanio.com.br/artigos/nas-titanio-e-as-curiosidades-sobre-a-descoberta-do-metal-titanio.php>.
14. Hanaor, D.A.H. and C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*. *Journal of Materials Science*, 2010. **46**(4): p. 855-874.
15. Fisher, J., *TITANIUM COMPOUNDS, INORGANIC*. 2001, John Wiley & Sons, Inc: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 57.
16. Wang, J., et al., *Size effect on thermal stability of nanocrystalline anatase TiO₂*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013. **46**(25): p. 255303.
17. Banfield, H.Z.J.F., *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*. *Journal of Materials Chemistry*, 1998. **8**(9): p. 2073-2076.
18. Ranade, M.R., et al., *Energetics of nanocrystalline TiO₂*. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2002. **99 Suppl 2**: p. 6476-81.
19. Hashimoto, K., H. Irie, and A. Fujishima, *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005. **44**(12): p. 8269-8285.
20. Fujishima, A., X. Zhang, and D. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. *Surface Science Reports*, 2008. **63**(12): p. 515-582.
21. Munirathinam, B. and L. Neelakantan, *Role of crystallinity on the nanomechanical and electrochemical properties of TiO₂ nanotubes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016. **770**: p. 73-83.

22. Fagan, R., et al., *An effective method for the preparation of high temperature stable anatase TiO₂ photocatalysts*. Applied Surface Science, 2016. **371**: p. 447-452.
23. Radtke, A., et al., *The structure and the photocatalytic activity of titania based nanotube and nanofiber coatings*. Applied Surface Science, 2016. **368**: p. 165-172.
24. Zheng, X.L., et al., *Mesoporous TiO₂ Single Crystals: Facile Shape-, Size-, and Phase-Controlled Growth and Efficient Photocatalytic Performance*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(21): p. 11249-11257.
25. Mattsson, A., et al., *Adsorption and solar light decomposition of acetone on anatase TiO₂ and niobium doped TiO₂ thin films*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(3): p. 1210-1220.
26. Nainani, R.K. and P. Thakur, *Facile synthesis of TiO₂-RGO composite with enhanced performance for the photocatalytic mineralization of organic pollutants*. Water Science and Technology, 2016. **73**(8): p. 1927-1936.
27. Golubovic, A., et al., *Influence of Some Sol-Gel Synthesis Parameters of Mesoporous TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Pollutants*. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2016. **22**(1): p. 65-73.
28. Lim, J., et al., *Synergic photocatalytic effects of nitrogen and niobium co-doping in TiO₂ for the redox conversion of aquatic pollutants under visible light*. Journal of Catalysis, 2014. **310**: p. 91-99.
29. Chowdhury, I.H., S. Ghosh, and M.K. Naskar, *Aqueous-based synthesis of mesoporous TiO₂ and Ag-TiO₂ nanopowders for efficient photodegradation of methylene blue*. Ceramics International, 2016. **42**(2): p. 2488-2496.
30. Gupta, K., et al., *Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against S. aureus, P. aeruginosa and E. coli*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2013. **4**: p. 345-351.
31. Ogorevc, J.S., et al., *Antibacterial and Photodegradative Properties of Metal Doped TiO₂ thin Films Under Visible Light*. Acta Chim Slov, 2012. **59**(2): p. 264-72.
32. Leon-Rios, S., et al., *One-Dimensional TiO₂-B Crystals Synthesised by Hydrothermal Process and Their Antibacterial Behaviour on Escherichia coli*. Journal of Nanomaterials, 2016.
33. Joost, U., et al., *Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO₂ (anatase)-based thin films: effects on Escherichia coli cells and fatty acids*. J Photochem Photobiol B, 2015. **142**: p. 178-85.
34. Chaves, J.M., et al., *Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO₂ nanotubes growth on the Ti-7.5Mo alloy surface*. Applied Surface Science, 2016. **370**: p. 76-82.
35. Jesus, M.A.M.L.d., et al., *Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO₂ and TiO₂/SiO₂ composite films for photovoltaic module cover glass*. Applied Adhesion Science, 2015. **3**(1).
36. Guimaraes, R.R., et al., *Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells*. Electrochimica Acta, 2016. **188**: p. 523-528.
37. Das, T.K., et al., *Influence of surface disorder, oxygen defects and bandgap in TiO₂ nanostructures on the photovoltaic properties of dye sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **144**: p. 194-209.
38. Weng, K.W. and Y.P. Huang, *Preparation of TiO₂ thin films on glass surfaces with self-cleaning characteristics for solar concentrators*. Surface & Coatings Technology, 2013. **231**: p. 201-204.
39. Karunagaran, B., et al., *TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia*. Materials Characterization, 2007. **58**(8-9): p. 680-684.
40. Wu, Z., et al., *Active hydrogen species on TiO₂ for photocatalytic H₂ production*. Phys Chem Chem Phys, 2014. **16**(15): p. 7051-7.
41. Leong, S., et al., *TiO₂ based photocatalytic membranes: A review*. Journal of Membrane Science, 2014. **472**: p. 167-184.

42. Matejova, L., et al., *Microstructure, Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by Chelating-Agent Assisted Sol-Gel Method*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016. **16**(1): p. 504-514.
43. Sado, S., et al., *Formation of TiO₂ layers on commercially pure Ti and Ti-Mo and Ti-Nb alloys by two-step thermal oxidation and their photocatalytic activity*. Applied Surface Science, 2015. **357**: p. 2198-2205.
44. Bergamonti, L., et al., *Photocatalytic self-cleaning TiO₂ coatings on carbonatic stones*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2016. **122**(2).
45. Collette, S., et al., *Photocatalytic TiO₂ thin films synthesized by the post-discharge of an RF atmospheric plasma torch*. Surface & Coatings Technology, 2016. **289**: p. 172-178.
46. Romaniuk, R.S., et al., *Experimental elaboration and analysis of dye-sensitized TiO₂solar cells (DSSC) dyed by natural dyes and conductive polymers*. 2016. **10031**: p. 100310N.
47. Roiati, V., et al., *Stark effect in perovskite/TiO₂ solar cells: evidence of local interfacial order*. Nano Lett, 2014. **14**(4): p. 2168-74.
48. Esparza, D., et al., *Effect of Different Sensitization Technique on the Photoconversion Efficiency of CdS Quantum Dot and CdSe Quantum Rod Sensitized TiO₂Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(24): p. 13394-13403.
49. Zhao, Y. and K. Zhu, *Charge Transport and Recombination in Perovskite (CH₃NH₃)PbI₃Sensitized TiO₂Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013. **4**(17): p. 2880-2884.
50. Callister, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. Vol. 5^o Edição. 2002. 623.
51. Zaleska, A., *Doped-TiO₂: A Review*. Recent Patents on Engineering, 2008. **2**(3): p. 157-164.
52. Bakhshayesh, A.M. and N. Bakhshayesh, *Improved short-circuit current density of dye-sensitized solar cells aided by Sr,Nb co-doped TiO₂ spherical particles derived from sol-gel route*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016. **77**(1): p. 228-239.
53. Fuerte, A., et al., *Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts*. Chemical Communications, 2001(24): p. 2718-2719.
54. Lin, H.Y. and C.Y. Shih, *Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M = Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO₂ for hydrogen production by photocatalytic water splitting*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2016. **411**: p. 128-137.
55. Duta, M., et al., *Nb-doped TiO₂ sol-gel films for CO sensing applications*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. **42**: p. 397-404.
56. Lopera, A.A., et al., *Synthesis and spectroscopic characterization of nanoparticles of TiO₂ doped with Pt produced via the self-combustion route*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2016. **49**(20).
57. Duta, M., et al., *Nb-doped TiO₂ sol-gel films for CO sensing applications*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2016. **42**: p. 397-404.
58. Samsudin, E.M., et al., *Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped TiO₂ photocatalysts*. Applied Surface Science, 2016. **370**: p. 380-393.
59. Sharotri, N. and D. Sud, *Ultrasound-assisted synthesis and characterization of visible light responsive nitrogen-doped TiO₂ nanomaterials for removal of 2-Chlorophenol*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(19): p. 8776-8788.
60. Dozzi, M.V. and E. Selli, *Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013. **14**: p. 13-28.
61. Chadwick, N.P., et al., *Photo-activity and low resistivity in N/Nb Co-doped TiO₂ thin films by combinatorial AACVD*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(2): p. 407-415.

62. Chimupala, Y., et al., *Universal synthesis method for mixed phase TiO₂(B)/anatase TiO₂ thin films on substrates via a modified low pressure chemical vapour deposition (LPCVD) route*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(15): p. 5685-5699.
63. Chen, Y., et al., *Microwave-assisted ionic liquid synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ hollow nanocrystals with enhanced visible-light photoactivity*. Applied Catalysis B-Environmental, 2016. **191**: p. 94-105.
64. Yildizhan, M.M., S. Sturm, and M.A. Gulgun, *Structural and electronic modifications on TiO₂ anatase by Li, K or Nb doping below and above the solubility limit*. Journal of Materials Science, 2016. **51**(12): p. 5912-5923.
65. Lim, J., et al., *Synergic photocatalytic effects of nitrogen and niobium co-doping in TiO₂ for the redox conversion of aquatic pollutants under visible light*. Journal of Catalysis, 2014. **310**: p. 91-99.
66. Eltermann, M., et al., *Sm³⁺ doped TiO₂ as optical oxygen sensor material*. Optical Materials, 2016. **51**: p. 24-30.
67. Teleki, A., N. Bjelobrk, and S.E. Pratsinis, *Flame-made Nb- and Cu-doped TiO₂ sensors for CO and ethanol*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2008. **130**(1): p. 449-457.
68. Morais, A., et al., *Nanocrystalline anatase TiO₂/reduced graphene oxide composite films as photoanodes for photoelectrochemical water splitting studies: the role of reduced graphene oxide*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(4): p. 2608-2616.
69. Nayak, J., A.K. Mohapatra, and H. Kim, *Effects of Surface Carbon on the Visible-light Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂-C Nanocomposite Powder*. Current Nanoscience, 2016. **12**(3): p. 365-371.
70. Pena, A.L., et al., *Structural and optical investigations of Eu³⁺-doped TiO₂ nanopowders*. Ceramics International, 2016. **42**(6): p. 6914-6923.
71. Zhao, Y.F., et al., *Electronic, optical and photocatalytic behavior of Mn, N doped and co-doped TiO₂: Experiment and simulation*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **235**: p. 160-168.
72. Duta, M., et al., *Structural and electrical properties of Nb doped TiO₂ films prepared by the sol-gel layer-by-layer technique*. Materials Research Bulletin, 2016. **74**: p. 15-20.
73. Tuichai, W., et al., *Investigation on temperature stability performance of giant permittivity (In plus Nb) in co-doped TiO₂ ceramic: a crucial aspect for practical electronic applications*. Rsc Advances, 2016. **6**(7): p. 5582-5589.
74. Horie, Y., et al., *Enhancement of photocurrent by columnar Nb-doped TiO₂ compact layer in dye sensitized solar cells with low temperature process of dc sputtering*. Electrochimica Acta, 2016. **187**: p. 348-357.
75. Potlog, T., et al., *Nb-doped TiO₂ thin films for photovoltaic applications*. Materials & Design, 2015. **85**: p. 558-563.
76. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystal, 1976. **32**: p. 751-767.
77. Alves, A.R. and A.d.R. Coutinho, *The Evolution of the Niobium Production in Brazil*. Materials Research, 2015. **18**(1): p. 106-112.
78. Kamisaka, H., et al., *Density functional theory based first-principle calculation of Nb-doped anatase TiO₂ and its interactions with oxygen vacancies and interstitial oxygen*. J Chem Phys, 2009. **131**(3): p. 034702.
79. Lu, Y., et al., *Doping concentration effects upon column-structured Nb:TiO₂ for transparent conductive thin films prepared by a sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **663**: p. 413-418.
80. Bhachu, D.S., et al., *Solution Processing Route to Multifunctional Titania Thin Films: Highly Conductive and Photocatalytically Active Nb:TiO₂*. Advanced Functional Materials, 2014. **24**(32): p. 5075-5085.

81. Wang, C., J. Li, and J. Dho, *Post-deposition annealing effects on the transparent conducting properties of anatase Nb:TiO₂ films on glass substrates*. Materials Science and Engineering: B, 2014. **182**: p. 1-5.
82. Yu, C.-F., S.-J. Sun, and J.-M. Chen, *Magnetic and electrical properties of TiO₂:Nb thin films*. Applied Surface Science, 2014. **292**: p. 773-776.
83. Yin, M., et al., *Effects of Nb doping on microstructure and photocatalytic properties of TiO₂ thin film*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(15): p. 6910-6915.
84. Lim, J., et al., *Visible light photocatalysis of fullerol-complexed TiO₂ enhanced by Nb doping*. Applied Catalysis B-Environmental, 2014. **152**: p. 233-240.
85. Lee, D.Y., et al., *Effect of Nb doping on morphology, crystal structure, optical band gap energy of TiO₂ thin films*. Current Applied Physics, 2014. **14**(3): p. 421-427.
86. Nechita, V., J. Schoonman, and V. Musat, *Ethanol and methanol sensing characteristics of Nb-doped TiO₂ porous thin films*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 2012. **209**(1): p. 153-159.
87. Gan, L., et al., *Oxygen sensing performance of Nb-doped TiO₂ thin film with porous structure*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **585**: p. 729-733.
88. Guo, X.S., et al., *Enhanced Electrorheological Performance of Nb-Doped TiO₂ Microspheres Based Suspensions and Their Behavior Characteristics in Low-Frequency Dielectric Spectroscopy*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(48): p. 26624-26632.
89. Gautam, S.K., et al., *Electronic structure modification and Fermi level shifting in niobium-doped anatase titanium dioxide thin films: a comparative study of NEXAFS, work function and stiffening of phonons*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(5): p. 3618-3627.
90. Seshan, K., *HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION - PROCESSES AND TECHNIQUES*. Vol. 2. 2002: WILLIAM ANDREW PUBLISHING. 656.
91. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Vol. 1. 1990, Academic Press: Academic Press. 881.
92. Hiratsuka, R.S., C.V. Santilli, and S.H. Pulcinelli, *O PROCESSO SOL-GEL: UMA VISÃO FÍSICO-QUÍMICA*. Química Nova, 1995. **18**(2): p. 171 - 180.
93. Brinker, C.J., et al., *SOL-GEL THIN FILM FORMATION*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **121**: p. 294-302.
94. Brinker, C.J., et al., *FUNDAMENTALS OF SOL-GEL DIP COATING*. Thin Solid Films, 1991. **201**: p. 97-108.
95. Brinker, C.J., et al., *Review of sol-gel thin film formation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **147&148**: p. 424-436.
96. Tauc, J., Grigorov.R, and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Physica Status Solidi, 1966. **15**(2): p. 627-&.
97. Fujiwara, H., *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. 2007, England: John Wiley & Sons Ltd. 388.
98. Tauc, J., Grigorov.R, and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Journal of the Physical Society of Japan, 1966. **S 21**: p. 123-&.
99. Herrmannl, P.S.P., et al., *Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros*. Polímeros São Carlos, 1997. **7**(4).
100. [Website] [Citado em: 23/04/2017].
101. CBMM, *Cartilha de Produto - ANO - AMMONIUM NIOBIUM OXALATE*. CBMM. p. 1-2.
102. Lu, Y., et al., *Doping concentration effects upon column-structured Nb:TiO₂ for transparent conductive thin films prepared by a sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **663**: p. 413-418.
103. Liu, J.M., et al., *Influence of annealing process on conductive properties of Nb-doped TiO₂ polycrystalline films prepared by sol-gel method*. Applied Surface Science, 2011. **257**(23): p. 10156-10160.
104. Chen, J. *Analytical Methods in Materials Science*. 2008 [Citado em: 23/03/2017].

105. V.M., D. and V. V.V., *Investigation of phase equilibria in the niobium-titanium-oxygen system and equilibrium diagram construction*. Fazovye Ravnovesiya Met. Splavakh, 1981 p. 245-251.
106. Arbiol, J., et al., *Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(2): p. 853-861.
107. Israelachvili, J.N., *Thin Film Studies Using Multiple-Beam Interferometry*. Journal of Colloid and Interface Science, 1973. **44**(2): p. 260-272.
108. Prasai, B., et al., *Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles*. Journal of Materials Science, 2012. **47**(21): p. 7515-7521.
109. Kaur, K. and C.V. Singh, *Amorphous TiO₂ as a Photocatalyst for Hydrogen Production: A DFT Study of Structural and Electronic Properties*. Energy Procedia, 2012. **29**: p. 291-299.
110. Naik, V.M., et al., *Optical Properties of Anatase, Rutile and Amorphous Phases of TiO₂ Thin Films grown at Room Temperature by RF magnetron Sputtering*. Materials Research Society - Cambridge, 2002. **755**.
111. Dresselhaus, M.S., *Optical Properties of Solids - Part II*. Vol. 2. 2001. 198.
112. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**.
113. Sakai, N., et al., *Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle*. J. Phys. Chem, 2003. **107**: p. 1028-1035.
114. Lee, Y.C., et al., *Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO₂ thin films*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **267**(1): p. 127-131.
115. Luca, D., et al., *Increasing surface hydrophilicity of titania thin films by doping*. Applied Surface Science, 2006. **252**(18): p. 6122-6126.
116. Kong, L., et al., *Defect Induced Yellow Color in Nb-doped TiO₂ and Its Impact on Visible-Light Photocatalysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(29): p. 16623–16632.