



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TATIANE SAMPAIO DIAS

**MODIFICAÇÕES DE TiO_2 COM HIDROGÊNIO PARA USO EM
CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICA**

Itajubá
2018

TATIANE SAMPAIO DIAS

**MODIFICAÇÕES DE TiO_2 COM HIDROGÊNIO PARA USO EM
CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Rero Marques Rubinger

Coorientador(a): Carla Patricia Lacerda Rubinger

Itajubá
2018

AGRADECIMENTOS

A instituições CAPES pelo apoio financeiro durante os dois anos.

Aos doutores, mestres, técnicos e colegas do laboratório LSD e da UNIFEI pelos conselhos, aprendizados e momentos divertidos, em especial ao professor Adhimar Flávio pela atenção durante esses semestres.

Aos meus amigos e primos: Ananda, Gabriel, Amanda e Janaína que mesmo de longe sempre estiveram presentes.

Ao meu companheiro de vida João Paulo por toda paciência durante esses dois anos.

Aos meus irmãos Juliane e Mateus por todo o amor de sempre e com muito amor aos meus avós e minha mãe por todo apoio e carinho.

Ao professor Rero Rubinger pela oportunidade e a co-orientadora Carla Patrícia por toda paciência e atenção no desenvolvimento deste trabalho.

“Quando tiver que escolher entre estar certo e ser gentil, escolha ser gentil.”

R.J.Palacio

RESUMO

Existe uma grande preocupação ambiental no desenvolvimento de novas fontes de energia, sendo uma das mais promissoras a energia solar. Atualmente, o investimento necessário para se utilizar a energia solar é alto, com isso existe uma grande busca por dispositivos mais acessíveis e com maior eficiência. Dentre as pesquisas desenvolvidas neste âmbito, as células que utilizam filmes finos de dióxido de titânio vêm se destacando. Visando melhorias em dispositivos fotovoltaicos este trabalho foi desenvolvido utilizando-se pó comercial do dióxido de titânio (TiO₂) Anatase sigma Aldrich que foram tratadas em atmosfera de hidrogênio a 600°C, 700°C e 800°C por uma hora. Estudou-se a morfologia dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a energia dispersiva de raios X (EDS). Os filmes finos de TiO₂ foram obtidos pelo método *Doctor Blade*, foram analisadas a espessura dos filmes e as medidas ópticas. As medidas ópticas realizadas nos filmes finos, evidenciando que a transmissão das amostras diminuiu depois de tratá-las em atmosfera de hidrogênio. Para medidas elétricas realizadas pelo método da espectroscopia de impedância (EI) em pastilhas de TiO₂, os resultados experimentais mostraram o aparecimento de pequenas curvas 0,01 Hz a 1,0 KHz, os diagramas foram apresentados na forma de Nyquist, mostrando uma diferença entre as amostras de TiO₂ não calcinadas e calcinadas a diferentes temperaturas sob atmosfera de hidrogênio, foi observado um decréscimo da resistividade elétrica com o aumento da temperatura de sinterização.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; filmes finos; Caracterização elétrica; Hidrogênio; energia sustentável.

ABSTRACT

There is great environmental concern in the development of new energy sources, one of the most promising being solar energy. Currently, the investment needed to use solar energy is high, so there is a great search for more accessible and more efficient devices. Among the researches developed in this field, the cells that use thin films of titanium dioxide have been highlighting. Aiming for improvements in photovoltaic devices this work was developed using commercial titanium dioxide (TiO₂) Anatase Sigma Aldrich powder that were treated under a hydrogen atmosphere at 600 ° C, 700 ° C and 800 ° C for one hour. The morphology of the films was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Energy (EDS). The thin films of TiO₂ were obtained by the method Doctor Blade, the thickness of the films and the optical measurements were analyzed. The optical measurements performed on the thin films, evidencing that the transmission of the samples decreases after treating them in atmosphere of hydrogen. For electrical measurements performed by the impedance spectroscopy (EI) method on TiO₂ pellets, the experimental results showed the appearance of small curves 0.01 Hz to 1.0 KHz, the diagrams were presented in Nyquist form, showing a difference between the samples of TiO₂ not calcined and calcined at different temperatures under a hydrogen atmosphere, a decrease of the electrical resistivity was observed with the increase of the sintering temperature.

Keywords: Titanium dioxide; thin films; Electrical characterization; hydrogen; sustainable energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1: Esquema de sistema cristalino tetragonal e ortorrômbico [4]. | 4 |
| Figura 2: Estrutura cristalina do TiO_2 , (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Bruquita [11]. | 5 |
| Figura 3: Esquema da teoria de bandas de energia [20]. | 8 |
| Figura 4: Impedância em plano vetorial usando coordenadas retangulares e polares (diagrama de Argand). | 10 |
| Figura 5: FORNO INTI, FTR -1100. | 14 |
| Figura 6: Almofariz de ágata com pistilo. | 15 |
| Figura 7: Curvas das temperaturas versus tempo das queimas dos pós nanoestruturados de TiO_2 (a) 600°C , (b) 700°C e (c) 800°C sob atmosfera de hidrogênio. | 15 |
| Figura 8: Sistema de compactação para uma pastilha de TiO_2 [28]. | 17 |
| Figura 9: Prensa hidráulica manual “E-Z Press”. | 18 |
| Figura 10: Esquema utilizado para a realização das medidas elétricas <i>ac</i> e aquisição de dados. | 21 |
| Figura 11: Microestrutura e EDS dos pós de TiO_2 (a) Anatase e das amostras calcinadas a (b) 600°C , (c) 700°C e (c) 800°C sob atmosfera de hidrogênio aumentos a 4000x. | 24 |
| Figura 12: Diagrama de impedância, da amostra não calcinadas de TiO_2 Sigma Aldrich comercial pastilha de TiO_2 anatase. | 26 |
| Figura 13: Diagrama de impedância, da pastilha sem tratamento da amostra de TiO_2 calcinadas a 600°C sob atmosfera de hidrogênio. | 26 |
| Figura 14: Diagrama de impedância, da pastilha sem tratamento da amostra de TiO_2 calcinadas a 700°C sob atmosfera de hidrogênio. | 27 |
| Figura 15: Diagrama de impedância, da pastilha sem tratamento da amostra de TiO_2 calcinadas a 800°C sob atmosfera de hidrogênio. | 27 |
| Figura 16: Diagrama de impedância, da pastilha úmida da amostra de TiO_2 calcinadas a 600°C sob atmosfera de hidrogênio. | 28 |
| Figura 17: Diagrama de impedância, da pastilha úmida da amostra de TiO_2 calcinadas a 700°C sob atmosfera de hidrogênio. | 28 |
| Figura 18: Diagrama de impedância, da pastilha úmida da amostra de TiO_2 calcinadas a 800°C sob atmosfera de hidrogênio. | 29 |
| Figura 19: Diagrama de impedância, da pastilha seca da amostra de TiO_2 calcinadas a 600°C sob atmosfera de hidrogênio. | 29 |
| Figura 20: Diagrama de impedância, da pastilha seca da amostra de TiO_2 calcinadas a 700°C sob atmosfera de hidrogênio. | 30 |
| Figura 21: Diagrama de impedância, da pastilha seca da amostra de TiO_2 calcinadas a 700°C sob atmosfera de hidrogênio. | 30 |
| Figura 22: Diagrama de impedância, da pastilha seca da amostra de TiO_2 calcinadas a 800°C sob atmosfera de hidrogênio. | 30 |
| Figura 23: Medidas de transmitância das amostras não calcinadas e sinterizadas a 600°C , 700°C e 800°C sob atmosfera de hidrogênio. | 33 |
| Figura 24: Gráfico de T_{auc} para o filme de TiO_2 anatase comercial da sigma Adrich. | 33 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Algumas características das estruturas cristalinas do TiO ₂ [6-8]..... | 04 |
| Tabela 2: Valores de capacitância e sua possível interpretação..... | 12 |
| Tabela 3: Amostras de TiO ₂ sinterizadas sob atmosfera de hidrogênio..... | 16 |
| Tabela 4: Medidas de diâmetro, área e espessura das pastilhas de TiO ₂ | 18 |
| Tabela 5: Valor percentual dos elementos Titânio e Oxigênio obtidos na análise de MEV- EDS para a amostra de TiO ₂ Anatase Sigma Aldrich comercial..... | 24 |
| Tabela 6: Valor percentual dos elementos Titânio e Oxigênio obtidos na análise de MEV- EDS para a amostra de TiO ₂ calcinada a temperatura de 600 ⁰ C..... | 24 |
| Tabela 7: Valor percentual dos elementos Titânio e Oxigênio obtidos na análise de MEV- EDS para a amostra de TiO ₂ calcinada a temperatura de 700 ⁰ C..... | 25 |
| Tabela 8: Valor percentual dos elementos Titânio e Oxigênio obtidos na análise de MEV- EDS para a amostra de TiO ₂ calcinada a temperatura de 800 ⁰ C..... | 25 |
| Tabela 9: Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância das pastilhas de TiO ₂ .. | 31 |
| Tabela 10: Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância das pastilhas úmidas de TiO ₂ | 31 |
| Tabela 11: Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância das pastilhas secas de TiO ₂ | 32 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 OBJETIVO | 1 |
| 1.1.1 Objetivo geral..... | 1 |
| 1.1.2 Objetivos específicos..... | 1 |
| FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 3 |
| 2.1 PROPRIEDADES BÁSICAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO | 4 |
| 2.1.1 Estruturas Cristalinas..... | 4 |
| 2.1.2 Estruturas das fases do Dióxido de Titânio | 5 |
| 2.1.3 Propriedades elétricas e ópticas do Dióxido de Titânio | 6 |
| 2.1.4 Aplicações do Dióxido de Titânio..... | 7 |
| 2.1.5 Filmes Finos de Dióxido de Titânio | 7 |
| 2.2 SEMICONDUTORES | 7 |
| 2.2.1 Bandas de Energia..... | 8 |
| 2.2.2 Semicondutores extrínsecos e intrínsecos | 8 |
| MATERIAIS E MÉTODOS | 13 |
| 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 14 |
| 3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS | 15 |
| 3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO | 16 |
| 3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE TIO₂ PELO MÉTODO DOCTOR BLADE | 16 |
| 3.2 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO | 17 |
| 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 18 |
| 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 18 |
| 3.3.3 Caracterização óptica | 19 |
| 3.3.4 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância | 20 |
| RESULTADOS E DISCUSSÕES | 22 |
| 4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS PÓS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO | 23 |
| 4.2 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA | 25 |
| 4.3 COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA | 32 |
| 5 CONCLUSÕES | 36 |
| REFERÊNCIAS | 39 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

| | |
|-------------------|-------------------------------------|
| DRX-X | Difração de raios-X |
| EI | Espectroscopia de impedância |
| MEV | Microscópio Eletrônica de Varredura |
| R | Refletância |
| T | Transmitância |
| TiO ₂ | Dióxido de Titânio |
| UNIFEI | Universidade Federal de Itajubá |
| BV | Banda de Valência |
| BC | Banda de Condução |
| nm | nanometros |
| α | Coefficiente de absorção |
| θ | Ângulo de Bragg |
| λ | Comprimento de onda |
| °C | Graus Celsius |
| nm ³ | nanometros ao cubo |
| g/cm ³ | gramas por centímetros cúbicos |
| l/min | Litros por minuto |
| eV | Eletro-volt |
| Re (Z') | Parte real da impedância |
| -Im (Z'') | Parte imaginária da impedância |
| C | Capacitância |
| A | Área da amostra |
| d | Espessura |
| ϵ | Permissividade elétrica |
| ρ | Resistividade |
| Z _d | Impedância de Warburg |

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A quantidade de energia hoje a nível mundial, e os impactos ambientais resultantes da utilização de fontes não renováveis ou poluentes apresentam uma necessidade cada vez maior utilização de fontes renováveis de energia. Nos últimos anos, tem aumentado o interesse da sociedade por questões ligadas a proteção do meio ambiente. Essa conscientização da sociedade com o meio ambiente acaba induzindo a procura de recursos alternativos não poluentes, como a utilização da energia solar [1].

As novas tecnologias fotovoltaicas que utilizam células solares a partir da técnica de filmes finos apresentam grandes possibilidades na redução de custos. Dentre os motivos que tornam a energia solar bastante vantajosa estão sua capacidade rápida de instalação, fácil manutenção e principalmente por possuir uma fonte de energia praticamente inesgotável, o Sol, que hoje em dia é uma das alternativas energéticas mais promissoras. Sua conversão é considerada “energia limpa”, onde não há poluição [2].

Diante disso, neste trabalho utilizamos o composto do dióxido de Titânio (TiO_2) que é um dos óxidos binários mais importantes para aplicações tecnológicas. O TiO_2 em três formas cristalinas: rutilo, anatase e bruquita. As fases anatase e bruquita ocorrem naturalmente, podendo ser obtidas em laboratório. Foi usado no devido trabalho a fase anatase comercial do sigma Aldrich, a transição de fase anatase para rutilo, ocorre normalmente no intervalo de 500°C a 800°C , dependendo das condições de preparo. Suas propriedades elétricas e óticas podem ser modificadas com relativa facilidade, a sua alta estabilidade sobre condições adversas de temperatura e baixo custo de produção.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

Preparar filmes de TiO_2 pelo método de *Doctor Blade* e estudar as propriedades elétricas das pastilhas de TiO_2 usando espectroscopia de impedância (EI). Caracterizar estruturalmente por análises de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e determinação do “*gap*” de energia dos materiais através de medidas óticas.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Calcinar o TiO_2 comercial da sigma Aldrich na fase anatase em atmosfera de hidrogênio (H_2) para as temperaturas 600°C , 700°C e 800°C durante 60 minutos.

2. Investigar as propriedades físicas do TiO_2 antes e após o tratamento térmico e considerando diferentes dopagens com hidrogênio.
3. Medir a transmissão dos pós de TiO_2 antes e depois de serem tratados em atmosfera de hidrogênio e também obter o “*gap*” óptico dos pós.

Esta dissertação foi dividida em cinco capítulos. Neste primeiro capítulo, apresentamos uma breve introdução sobre o dióxido de titânio e as fontes de energias renováveis, e os objetivos do trabalho. No capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica do TiO_2 e também ilustra algumas propriedades físicas importantes com ênfase nas propriedades ópticas e elétricas. No capítulo 3, são apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais das medições do TiO_2 antes e após o tratamento térmico sob atmosfera de hidrogênio. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões decorrentes dos principais resultados encontrados neste trabalho.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 PROPRIEDADES BÁSICAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

2.1.1 Estruturas Cristalinas

O titânio (Ti) pertence ao grupo elementar IV e é capaz de formar uma ampla gama de óxidos [3]. O dióxido de titânio é encontrado em três diferentes formas cristalinas anatase, rutilo e bruquita. As estruturas cristalinas da anatase e rutilo são tetragonais e da bruquita é ortorrômbica, conforme a Figura 1, porém, essas estruturas dependem das condições e parâmetros do método que está sendo utilizado na síntese do material.

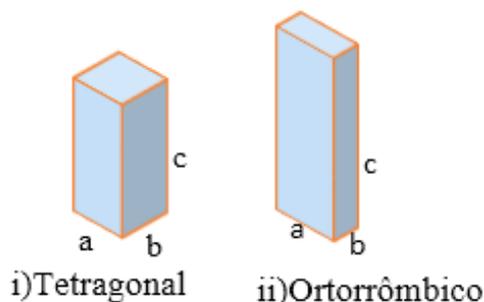


Figura 1: Esquema de sistema cristalino tetragonal e ortorrômbico [4].

Nos cristais de anatase e de rutilo os arranjos atômicos, internos a célula unitária, são ambos octaédricos. O TiO_2 é um sólido estável, não inflamável, é um semicondutor, que na forma cristalina é transparente e na forma policristalina é usado como pigmento branco, exemplo são componentes ativos nas pastas de dentes responsável pelo branqueamento, como filtro ótico e degradação de poluentes [5]. A aplicação mais promissora do TiO_2 está sendo na energia solar. A Tabela 1 mostra de forma resumida algumas propriedades físicas do TiO_2 .

Tabela 1: Algumas características das estruturas cristalinas do TiO_2 [6-8].

| Propriedade | Anatase | Rutilo | Bruquita |
|--|--|--|---|
| Formula Química | TiO_2 | TiO_2 | TiO_2 |
| Estrutura Cristalina | tetragonal | tetragonal | Ortorrômbica |
| Parâmetros da célula unitária (nm) | a = 0,3785 b = 0,3875 c = 0,9514 | a = 0,4593 b = 0,4594 c = 0,2958 | a = 0,9184; b = 0,5447 c = 0,5245 |
| Volume da célula unitária (nm ³) | $136,25 \times 10^{-3}$ | $62,07 \times 10^{-3}$ | $257,38 \times 10^{-3}$ |
| Temperatura de fusão (°C) | Transforma em rutilo | 1830 – 1850 | Transforma em rutilo |
| Densidades (g/cm ³) | 3,8 – 3,9 | 4,2 – 4,3 | 3,9 – 4,1 |

2.1.2 Estruturas das fases do Dióxido de Titânio

As primeiras investigações sobre os polimorfismos do TiO_2 foram feitas em 1916 por Vagard, mas a confirmação precisa da diferença de fase só foi possível com o uso de modernos equipamentos de difração de raios X a partir de 1951, que é um método que fornece um meio prático e conveniente para identificações qualitativa dos compostos cristalinos [3,9]. Na difratometria de raios X é possível estudar a transição de fase anatase-rutilo, já que a fase anatase apresenta picos bem característicos localizados em regiões diferentes dos picos correspondentes à fase rutilo [10].

O TiO_2 nas três formas cristalinas é apresentado na Figura 2, pode-se observar que a célula unitária da anatase contém quatro moléculas de TiO_2 , enquanto no rutilo existem duas moléculas por células unitárias. Porém, a estrutura da anatase é mais alongada e possui maior volume que a célula do rutilo, desta forma, a anatase tem uma densidade de $3,830 \text{ g/cm}^3$ e o rutilo $4,240 \text{ g/cm}^3$.

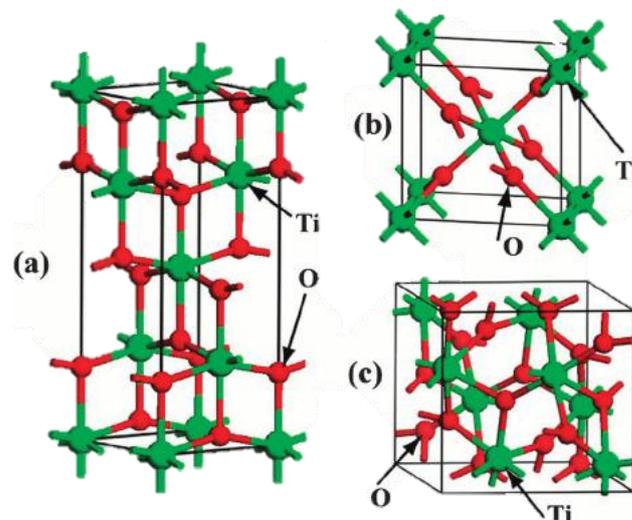


Figura 2: Estrutura cristalina do TiO_2 , (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Bruquita [11].

A fase anatase e rutilo ocorrem naturalmente, podendo ser sinterizada em laboratório. A fase anatase pode ser formada até 300°C , enquanto a fase de rutilo é formada em altas temperaturas maiores que 800°C [12]. Já na fase bruquita ocorrem, naturalmente entre a fase anatase e rutilo, porém, acaba sendo difícil sintetizá-la. A transição da fase anatase para rutilo ocorre em temperaturas acima de 400°C . Tanto a temperatura como a velocidade de transformação são dependentes de diversos fatores como tipo de processamento, atmosfera e presença de impurezas [12,13].

A transformação da anatase em rutilo ocorre no estado sólido e podemos tratá-lo como uma reação física. A única diferença é que estamos trabalhando com o reagente sendo a fase anatase e o produto é a fase de rutilo. Alguns estudos mostram que a transformação de fase ocorreu em temperaturas superiores [12,13,14].

Podemos observar que a velocidade da transformação está associada à temperatura, nesse caso quanto maior a temperatura menor é o tempo necessário para a conversão. No presente trabalho foi feito tratamento térmico sob atmosfera de hidrogênio onde a estrutura do TiO_2 pode ter sido alterada.

2.1.3 Propriedades elétricas e ópticas do Dióxido de Titânio

A partir dos dados experimentais de medidas elétricas em amostras de rutilo, obteve-se o conhecimento das propriedades elétricas do TiO_2 . É difícil de encontrar na literatura e há muitas controvérsias sobre as propriedades elétricas da fase anatase.

O dióxido de Titânio é um semicondutor do tipo n, onde os elétrons dos orbitais 3d são os responsáveis pela condução e a baixa mobilidade. Alguns trabalhos indicam que a mobilidade de elétrons no rutilo é menor do que na anatase. Uma propriedade óptica do TiO_2 que se destaca é o seu alto índice de refração [15,16].

No artigo de T. Sekiya et Al. (2001) e colaboradores realizaram medidas de absorção em cristais tratados em diferentes temperaturas e atmosferas, mostraram que o TiO_2 é um material de “*gap*” indireto com energia de 3,20eV e 3,02eV respectivamente na fase anatase e rutilo [14]. A cor dos cristais acaba sendo alterada pela dopagem com metais de transição e com a introdução de defeitos intrínsecos via tratamentos térmicos em atmosferas controladas.

Os cristais de anatase e rutilo chegam apresentar tons diversos, como vermelho e amarelo que são associados a impurezas de ferro e cromo, os tons verdes e azuis ocorrem devido o tratamento dos TiO_2 em atmosferas com caráter redutor (alto vácuo, argônio e hidrogênio). Estes tratamentos geram materiais com alta deficiência em oxigênio e criam defeitos intrínsecos, tais como, titânio intersticial e vacâncias de oxigênio. O que leva a esses defeitos é que estão associados à produção de elétrons livres que introduzem uma banda de absorção larga na região do infravermelho [13]. O processo de mudança de cor é reversível, tanto nos cristais de anatase quanto nos de rutilo.

2.1.4 Aplicações do Dióxido de Titânio

Um das principais aplicações do TiO_2 é como pigmento branco devido seu brilho e seu alto índice de refração, é usado na forma de pó para inúmeras aplicações como corantes, protetores solares devido a sua capacidade de absorver a luz ultravioleta (UV), na indústria de alimentos, medicamentos dentre outras. Mas quando trabalhamos com células fotovoltaicas, o pó de TiO_2 deve ser processado na forma de gel ou filme. No presente trabalho utilizamos a forma de filmes finos pelo método de *Doctor Blade*.

2.1.5 Filmes Finos de Dióxido de Titânio

Filmes finos é o nome dado ao estado de agregação de qualquer material disposto na forma de uma ou mais camadas contínuas com espessuras que variam dentro da faixa de poucos nanômetros até dezenas de micrometros [17].

Se determinarmos a técnica para a deposição então podemos dizer que qualquer material pode ser aplicado na forma de filmes finos, podemos dividir esse processo em químicos e físicos. No processo químico é quando ocorrem reações químicas entre o material da camada que está sendo depositado e o substrato (é um dos componentes de maior importância na formação dos filmes finos) e pode acontecer tanto em meio sólido quanto líquido. Na deposição física a característica básica é quando a geração e o transporte de vapores da fonte até o substrato são feitos por meios físicos, as deposições ocorrem essencialmente sob condições de baixa pressão. As técnicas mais utilizadas para a deposição dos filmes finos são: gotejamento (*drop casting*), recobrimento com lâminas (*doctor blade*), imersão (*dip coating*), recobrimento com rolos (*roller bar*), deposição por *spinning*, *inkjet printing* e pulverização catódica (ou *sputtering*).

Neste trabalho selecionou-se a deposição de recobrimento com lâminas (*doctor blade*) com o composto de TiO_2 para produção de filmes finos sobre um substrato de vidro e logo depois foram submetidos a caracterização de medidas ópticas.

2.2 SEMICONDUTORES

Pode-se considerar um semicondutor todo e qualquer material que, em temperatura ambiente, apresenta uma banda de valência cheia e uma banda de condução totalmente vazia [18].

Os semicondutores possuem uma resistência situada entre a dos materiais condutores (10^6 a $10^8 \Omega.m$) e isolantes (10^{-20} a $10^{-8} \Omega.m$), da qual engloba uma

vasta gama de materiais que estão presentes em muitos dos aparelhos eletrônicos usados no dia a dia. Devido suas propriedades elétricas e ópticas, podem ser utilizadas em uma grande variedade de aplicações. O TiO_2 apresenta um “*gap*” de energia de 3,20 eV e 3,02 eV respectivamente na fase anatase e rutilo, portanto, também é considerado um material semiconductor.

2.2.1 Bandas de Energia

Devido ao princípio de exclusão de Pauli, ao se aproximar um conjunto de átomos que contém estados eletrônicos discretos que se agrupam em bandas de energia, com pequena separação entre estes estados, para cada nível de energia de um átomo isolado forma uma dessas bandas, e entre duas bandas consecutivas forma-se uma banda de faixa de energia proibida “*gap*”.

Nos cristais existem valores de energia que não podem ser chamados bandas de energia proibida. A banda de energia mais alta de um cristal, na qual todos os devidos níveis de energia estão ocupados por elétrons de valência, são chamados de Banda de Valência (BV) [19]. Os valores de energia dessa banda são características dos elétrons de valência, pertencentes às ligações covalentes.

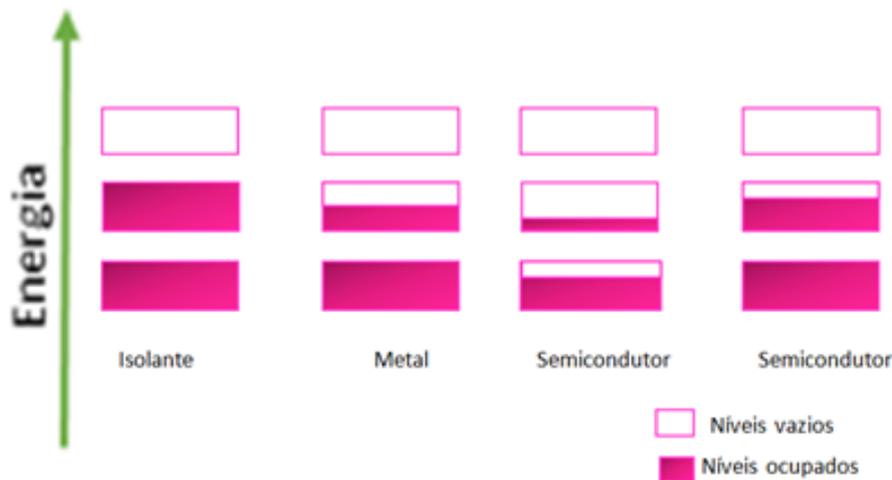


Figura 3: Esquema da teoria de bandas de energia [20].

2.2.2 Semicondutores extrínsecos e intrínsecos

Existem dois tipos de semicondutores e eles se dividem em semicondutores extrínsecos e intrínsecos. Os semicondutores intrínsecos são aqueles onde o comportamento eletrônico é baseado na estrutura eletrônica inerente ao material puro,

resumindo, a concentração de portadores de carga positiva é igual à concentração de carga negativa. No semicondutor extrínseco a condutividade é controlada pela concentração de átomos de impurezas [21], sua caracterização é pelo processo específico de condução via elétrons e buracos, que lhe confere a nomenclatura de n e p. O semicondutor extrínseco do tipo n e p são aqueles aos quais se adicionam impurezas, exemplo, sendo um material do tipo n, obtido com impurezas com excessos de elétrons e do tipo p com impurezas com a falta de um elétron.

O Dióxido de Titânio é um óxido metálico, aceitador de elétrons e tem boas propriedades de transporte elétrico, com excelente estabilidade química e física.

Pra realizar a montagem da célula fotovoltaica, é necessário o uso de um filme semicondutor do tipo n e outro do tipo p, formando assim uma junção p-n, quando recebe a energia solar acaba apresentando o efeito fotovoltaico, gerando uma diferença de potencial entre os dois filmes [19].

2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica que usamos para caracterização elétrica, esse tipo de técnica permite fazer medidas em sólidos e interfaces eletrólito-sólido. Ele é uma ferramenta de grande utilidade sobre as propriedades físicas e químicas. A utilização desta técnica é relativamente simples os resultados obtidos podem ser relacionados com as propriedades dielétricas, defeitos, microestrutura e condutividade em sólidos. Porém, só é possível através de medidas de condutividade em corrente alternadas (*ac*) dentro de uma faixa de frequência entre 10^{-4} Hz e 10^7 Hz [22-25].

O conceito de impedância elétrica foi inicialmente introduzido por Heaviside na década de 1880 e logo foi desenvolvido em termos de diagramas vetoriais e representação complexa por Kennelly e Steinmetz [23]. Podemos definir a impedância por resistências e reatâncias que são encontradas por correntes que flui através de um circuito feito por resistores, capacitores ou indutores.

Um vetor num espaço bidimensional pode ter uma magnitude e direção num sistema ortogonal de eixos que são expressos por um vetor soma das componentes *a* e *b* ao longo dos eixos, nos números complexos assume uma forma $Z = a - ib$, onde *a* representa a projeção real da impedância que estamos trabalhando e *b* será a projeção

imaginária. Podemos representar a impedância como na forma retangular (ou cartesiana) conforme a expressão (1), onde Z' e Z'' são as partes reais e imaginárias da impedância,

$$Z = Z' - iZ'' \quad (1)$$

$$Z' \equiv \text{Re}(Z) = |Z| \cos(\theta) \quad (2)$$

$$Z'' \equiv \text{Im}(Z) = |Z| \text{sen}(\theta) \quad (3)$$

E na representação angular, temos na forma:

$$Z = |Z|e^{i\theta} \quad (4)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (5)$$

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (6)$$

O plano de representação, chamado de Argand – Gauss ou plano complexo é um plano cartesiano usado para representar números complexos geometricamente. A parte imaginaria de um número complexo é representada pela ordenada, e a parte real pela abscissa, como está representado na Figura 4.

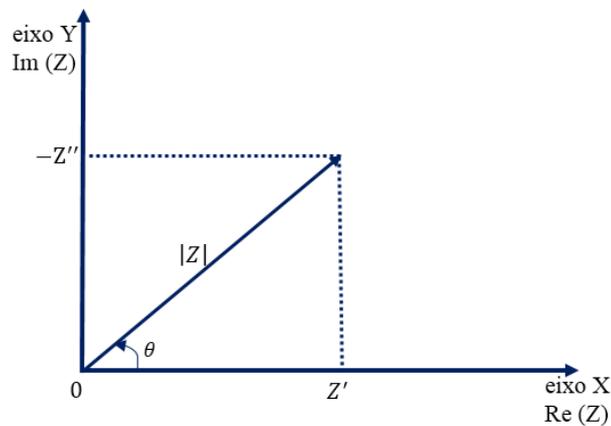


Figura 4: Impedância em plano vetorial usando coordenadas retangulares e polares (diagrama de Argand).

A representação gráfica onde a parte imaginaria da impedância está em função da parte real é denominada gráfico de Nyquist, e a representação onde a magnitude e a fase da impedância estão em função da frequência é conhecida como gráfico de Bode. Cada ponto do gráfico de Nyquist é a impedância em uma única frequência [26].

A utilização desta técnica de impedância é devida sua simplicidade e importância em descrever os processos elétricos que ocorrem em um sistema com a aplicação de sinal da corrente alternada. A resposta do material à aplicação deste sinal, quando representado em um plano complexo chamado diagrama de Argand, fornece uma sucessão de semicírculos que representam as contribuições das propriedades elétricas devido a efeitos do grão, do contorno de grão e fenômenos interfaciais [24]. Como mostra na literatura [26] a impedância total no circuito é expressa por,

$$Z' - iZ'' = r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - i \frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z \quad (7)$$

Representando Z como função de Z' e Z'' , podemos obter a equação (8), que representa a equação de uma circunferência com raio $R/2$. Assim, a representação de um determinado dado experimental de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular, cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica R .

$$\left[Z' - \left(r + \frac{R}{2} \right) \right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (8)$$

No semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto de máximo, que corresponde à frequência ω_0 , logo,

$$Z' = Z'' = R/2 \quad (9)$$

Reorganizando e combinando as equações (8) e (9), encontramos a equação (10), onde τ é a constante de tempo ou tempo de relaxação e, neste caso, $\omega_0 = 2\pi f_0$, sendo f_0 a frequência de relaxação.

O pico de alta frequência do semicírculo do espectro de impedância complexa permite obter a frequência de relaxação do material ($\omega_{máx}$), de acordo com a relação (10), derivando assim uma dependência entre tempo de relaxação e a frequência, dada pela equação (11), onde R e C_p são a resistência e a capacitância do grão, respectivamente, e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular [24].

$$\omega_{máx}\tau = \omega_{máx}RC_p = 1 \rightarrow 2\pi f_{máx}RC_p$$

$$f_{máx} = \frac{1}{2\pi RC_p} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{máx}} \quad (11)$$

Com base nessa frequência e com base na equação (9) podemos calcular a capacitância C , dada pela seguinte equação,

$$C = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x}R} \quad (12)$$

Uma vez obtivemos os valores dos componentes R e C_p , tem que identificar a contribuição de cada região da amostra que está trabalhando, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: valores de capacitância e sua possível interpretação [24].

| Capacitância (F) | Fenômeno |
|----------------------|----------------------------------|
| 10^{-12} | Grão |
| 10^{-11} | Fase secundária, ou minoritária. |
| $10^{-11} - 10^{-8}$ | Contorno de grão |
| $10^{-10} - 10^{-9}$ | Grão ferroelétrico |
| $10^{-9} - 10^{-7}$ | Camada superficial |
| $10^{-7} - 10^{-5}$ | Interface eletrodo amostra |
| 10^{-4} | Reações eletroquímicas |

CAPITULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O pó comercial de TiO₂ anatase, da marca Sigma Aldrich com 99,7 % de pureza e tamanho inferior a 25 nm foi calcinado no forno da marca INTI, apresentado na Figura 1.



Figura 5: FORNO INTI, FTR -1100.

Para a preparação das amostras, foi realizada a maceração do pó de TiO₂ em almofariz de ágata com pistilo (Figura 6). Em seguida o TiO₂ foi pesado em uma balança ATY224 da marca Shimadzu, sendo separado do pó de TiO₂ 1,6g. Finalmente, as amostras passaram por tratamentos térmicos em três diferentes temperaturas 600^oC por 3 horas e 20 minutos, 700^oC por 3 horas e 20 minutos e 800^oC por 4 horas, sob atmosfera de hidrogênio num fluxo 0,2l/min.

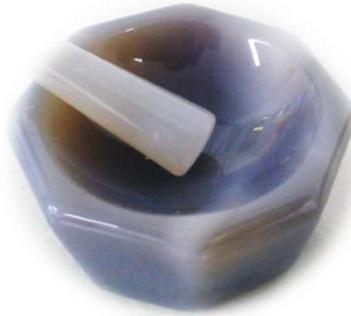


Figura 6: Almofariz de ágata com pistilo.

Após a realização da análise a queima sob atmosfera de hidrogênio foi otimizada de acordo com a rampa programada representada na Figura 7.

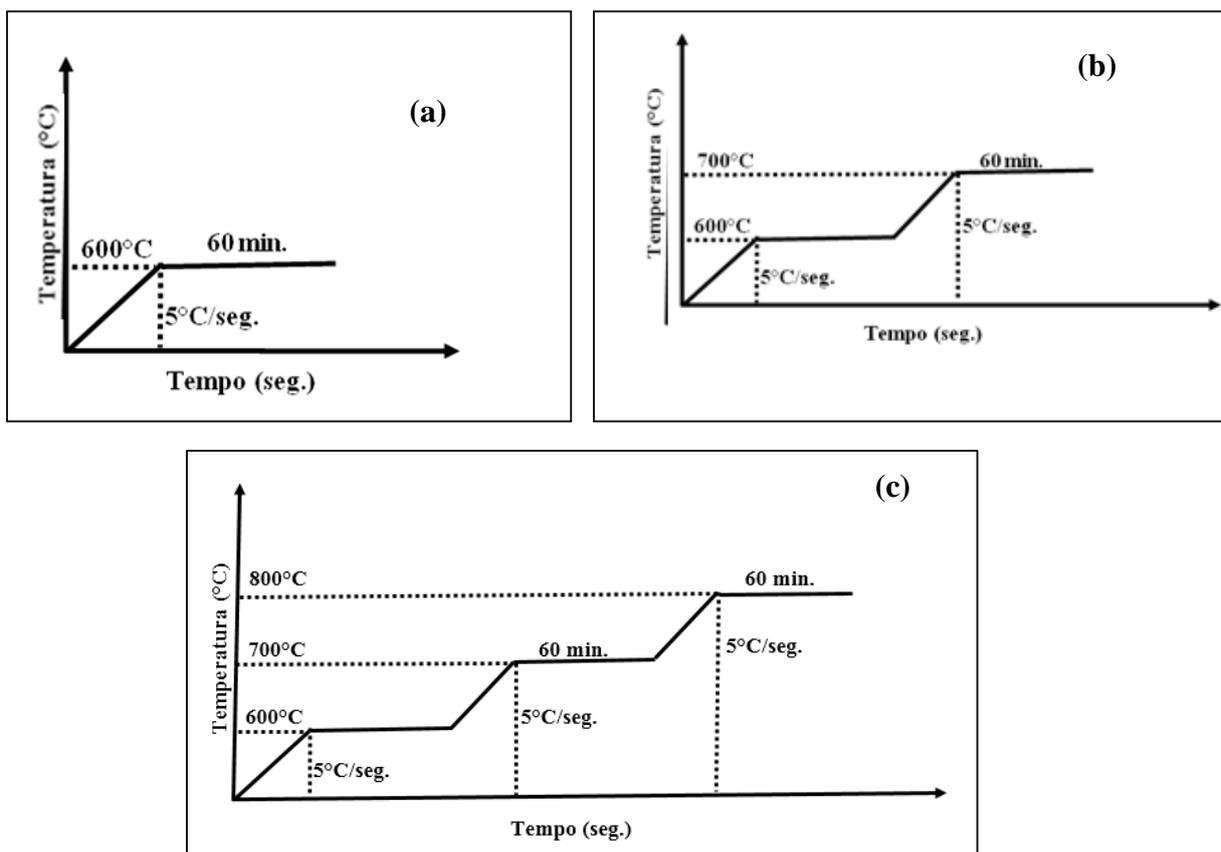


Figura 7: Curvas das temperaturas versus tempo das queimas dos pós nanoestruturados de TiO₂ (a) 600^oC , (b) 700^oC e (c) 800^oC sob atmosfera de hidrogênio.

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Um fator importante na produção de filmes finos é a limpeza do substrato, onde o ideal é não conter gorduras ou outros compostos orgânicos. A presença de impurezas no substrato fará com que o material a ser depositado não fique distribuído uniformemente

como desejado, criando defeitos e alterando significativamente as propriedades dos filmes [27]. Os substratos de vidro foram lavados em água corrente com detergente e logo depois com acetona [(CH₃)₂CO], em seguida com água deionizada repetidas vezes e submetida a vibração ultrassônica após cada lavagem. Antes de serem usados foram mergulhados em álcool etílico absoluto (CH₃CH₂OH) e deixados por 60 minutos em ultrassom.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Foi separada uma fração de 0,20 g de cada amostra, apresentada na Tabela 3, em seguida as amostras foram submetidas à agitação e foram acrescentados 1,6 ml de etanol, em cada uma por um período de 50 min. Ao final do processo as quatro amostras apresentaram a característica de pasta de TiO₂. Cada amostra foi depositada no substrato utilizando o método *Doctor Blade*.

Tabela 3: Amostras de TiO₂ sinterizadas sob atmosfera de hidrogênio.

| Amostra | Temperatura(°C) | Hidrogênio |
|----------------|-----------------|------------|
| T ₁ | ----- | não |
| T ₂ | 600 | Sim |
| T ₃ | 700 | Sim |
| T ₄ | 800 | Sim |

3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE TIO₂ PELO MÉTODO DOCTOR BLADE

O método *Doctor Blade* foi usado para depositar filmes de TiO₂ sobre os substratos de vidro. Para controlar a espessura dos filmes foram colocadas nas laterais do substrato uma camada de fita 50 µm de espessura (Scotch Magic Tape, 3M). Com uma pipeta (Pasteur) descartável foi colocada 0,1 mg da pasta de TiO₂ em uma das extremidades do substrato de vidro, logo, depois foi espalhada com uma lâmina de uma extremidade à outra para que o filme ficasse homogêneo. Os filmes finos de TiO₂ foram utilizados apenas para a caracterização óptica.

3.2 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Foi usada a técnica da prensa uniaxial, que é a compactação pelas partes superior e inferior, está esquematizado na figura 8.

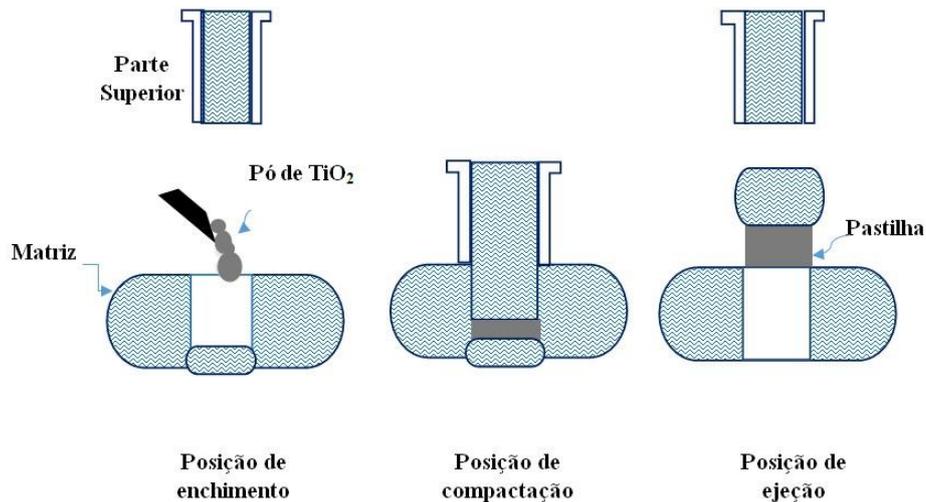


Figura 8: Sistema de compactação para uma pastilha de TiO_2 [28].

Inicialmente, as amostras dos pós-calcinados de TiO_2 e do pó Anatase de TiO_2 comercial Sigma Aldrich, foram introduzidos em um almofariz de ágata com pistilo, conforme ilustrado na Figura 6 com movimentos rotatórios lentos diminuindo o tamanho das partículas do pó homogeneizando.

Com uma balança digital mediu-se 1,399 g da amostra de TiO_2 Anatase e das amostras de TiO_2 sob atmosfera de hidrogênio para temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C.

Após a pesagem, o pó de TiO_2 foi prensado mecanicamente a uma pressão de 1,0 ton por meio de uma prensa hidráulica modelo “E-Z Press” da marca ICL (Figura 9), de capacidade máxima de 12 ton, por 7 minutos.



Figura 9: Prensa hidráulica manual “E-Z Press”.

Após a prensagem de cada amostra, esperou-se por 15 segundos para retirar as amostras, para que as mesmas relaxassem.

Tabela 4: Medidas de diâmetro, área e espessura das pastilhas de TiO₂.

| Amostra | Área (μm^2) | Espessura (mm) | Diâmetro (mm) |
|---------|--------------------------|----------------|---------------|
| Anatase | 52,79 | 2,1 | 8,2 |
| 600°C | 52,79 | 1,6 | 8,2 |
| 700°C | 52,79 | 1,5 | 8,2 |
| 800°C | 52,79 | 1,4 | 8,2 |

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização usadas neste trabalho permitiram analisar a morfologia das amostras. A caracterização morfológica foi realizada usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS).

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Neste trabalho foi utilizado o MEV para estudar a morfologia das amostras de TiO₂ antes e depois da calcinação sob diversas temperaturas, de forma a obter informações sobre a morfologia e a presença de defeitos. A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica usada para as caracterizações morfológicas e micro estrutural de materiais sólidos obtendo a imagem da superfície da amostra com alta resolução através do MEV [29]. O funcionamento desta técnica consiste em um feixe de elétrons provenientes do MEV e dos átomos do material a ser analisado.

Neste trabalho foram analisadas as micrografias das amostras usando o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu SS500 Superscan acoplado a um analisador (EDS) no laboratório de engenharia daEEL- USP.

O princípio do funcionamento do MEV consiste num feixe de elétrons de alta energia que é espalhado na superfície da amostra e, após a interação com a superfície, parte deste feixe é refletida e coletada por vários detectores. A imagem obtida a partir dos elétrons secundários provém de interações inelásticas que estão relacionadas à perda de energia com pequena mudança de direção entre os elétrons incidentes e a amostra. Este tipo de imagem com elétrons secundários fornece uma imagem de melhor qualidade, com grande profundidade de campo e de fácil interpretação.

3.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Em alguns estudos, pequenas variações de concentrações elementares podem influenciar fortemente as conclusões sobre as características de um material específico. Uma ferramenta analítica capaz de identificar a composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras em regiões específicas é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o sistema de EDS (Sistema de Energia Dispersiva) acoplado, um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas, baseada na excitação de raios-X ou raios-X contínuos ou ionização de camadas internas, dando origem à emissão dos raios-X característicos. É um meio não destrutivo, que proporciona análise sensível elementar e com custo relativamente baixo [30].

3.3.3 Caracterização óptica

O dióxido de titânio pode ser oxidado ou reduzido em uma única fase, levando a formação ou remoção de defeitos pontuais termodinamicamente reversíveis, assim como vacâncias de oxigênios e impurezas [31]. As propriedades ópticas do TiO_2 tem influência nesses defeitos por isso neste trabalho foi decidido medir a transmissão das amostras de TiO_2 pra saber do comportamento delas sob a luz. As medidas foram realizadas utilizando o espectrômetro *StellarNet* modelo BLK-COMET-CXR-SR usando uma sonda R600-8- VISNIR e uma fonte de luz que é uma lâmpada de tungstênio e criptônio modelo SL1-Filter. Usou-se um padrão de refletância RS50 de 50 mm de diâmetro. A transmitância registrou entre 200 nm e 1200 nm é possível obter os valores de refletância R, através da aproximação apresentada na Equação (2),

$$R = 100 - T \quad (2)$$

onde R é a refletância e T é a transmissão medida da amostra. O comprimento de onda próximo ao valor onde o baixo espalhamento domina a absorção fundamental da luz, o coeficiente de absorção α de filmes podem ser obtidos a partir dos espectros de transmissão medidos [32, 33], d é a espessura do filme e T é a transmitância óptica, de acordo com a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

A absorção de energia de fótons pode ocorrer de duas maneiras, geralmente, transições diretas ou indiretas. O intervalo de banda de energia do filme pode ser avaliado aproximadamente pelo espectro de transmitância [33,34]. De acordo com a relação de Tauc o coeficiente de absorção é dado por

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (4)$$

A energia da banda óptica, por exemplo, é determinada a partir dos espectros de absorção, onde um aumento acentuado da absorção é observado devido a uma transição banda-banda, a partir da relação geral onde B é a constante relacionada às massas efetivas associadas às bandas de valência e de condução, por exemplo, é a energia do intervalo de banda, $E = h\nu$ é a energia do fóton, E_g é a energia do gap óptico e m é um expoente que assume os valores 0,5 e 2 dependendo da transição sendo indireta ou direta, respectivamente. Para determinar a energia óptica do gap dos filmes finos, o gráfico $(\alpha h\nu)^n$ versus $h\nu$ que é chamado de gráfico de Tauc foi plotado substituindo $n = 1/m$ para $n = 2$ em transições diretas permitida, $n = 1/2$ em indiretas permitidas de transições ópticas [34,35]. Nas vizinhanças da absorção fundamental, pode-se considerar que a transição indireta domina a absorção óptica [32].

3.3.4 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância

Muitas técnicas são utilizadas para medir a impedância dos materiais os quais são identificadas de acordo com o tipo de corrente aplicada (corrente alternada, *ac*, ou corrente contínua, *dc* com dois, três ou quatro terminais (ou pontas de prova). As medidas de condutividade elétrica em campo alternado (*ac*) foram realizadas nas amostras de TiO₂. Nesse caso, aplicou-se uma tensão V com amplitude fixa, variando-se a frequência de oscilação f . O analisador de impedância nos fornece as componentes da

impedância como função de f . Para medidas de impedância foi utilizado o Novocontrol Alpha-A acoplado ao ZG4 ou ao POT/GAL, que permite aplicação de uma amplitude de tensão de 0 a 1 V em um intervalo de frequência de 1 μ Hz a 10 MHz. A Figura 10 mostra o esquema geral utilizado para essas medidas.

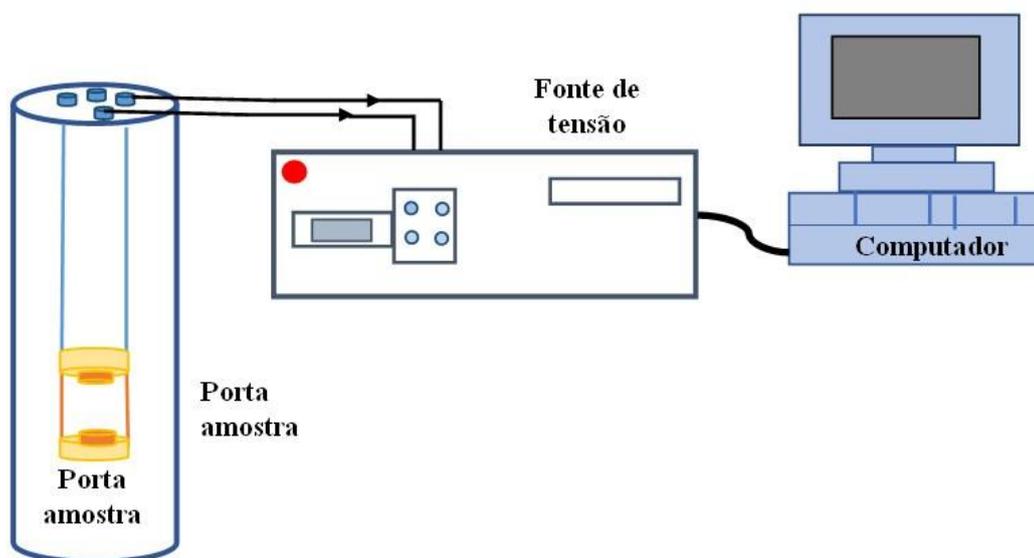


Figura 10: Esquema utilizado para a realização das medidas elétricas *ac* e aquisição de dados.

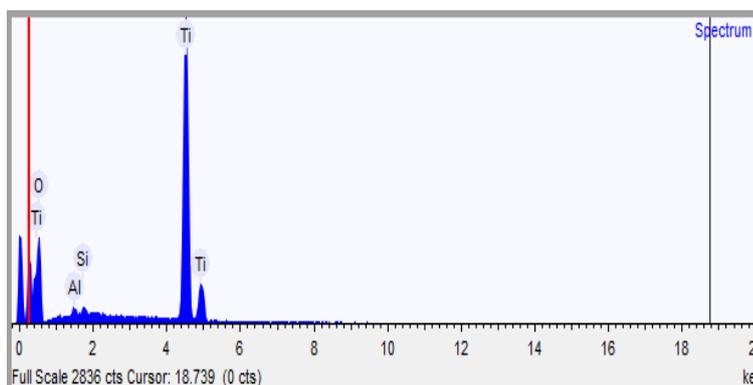
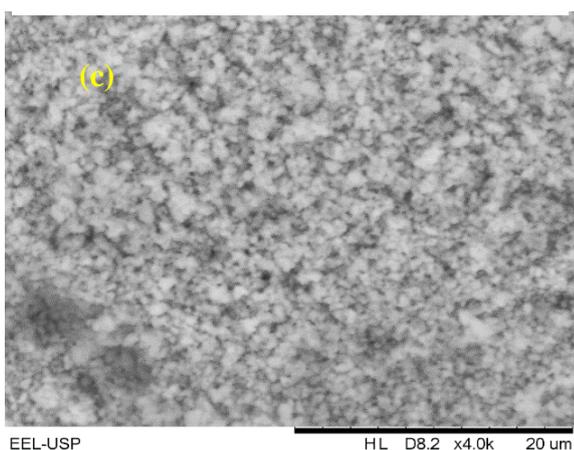
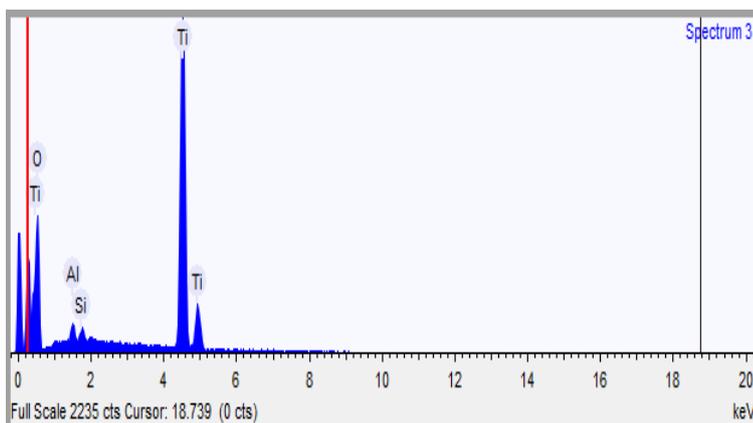
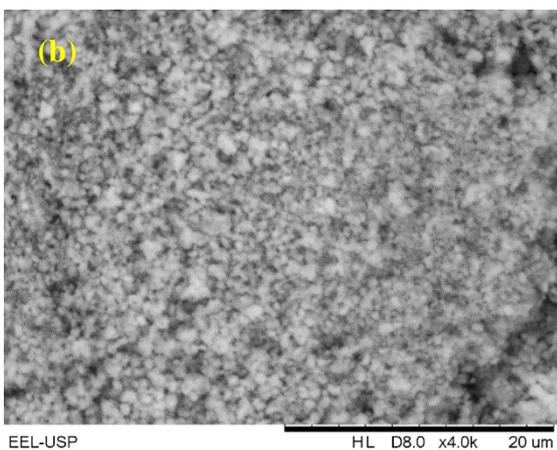
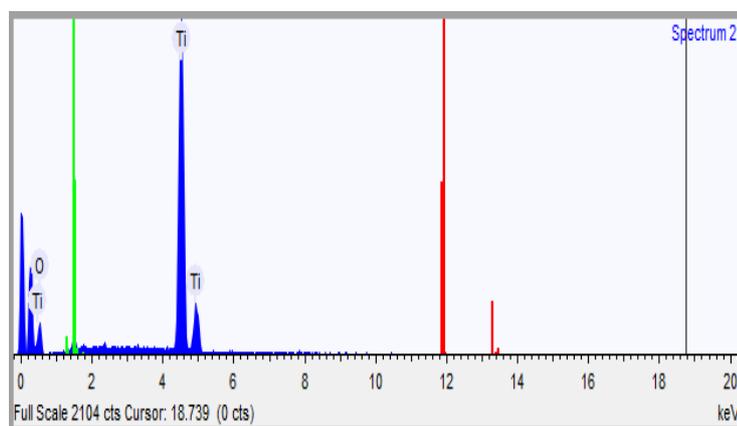
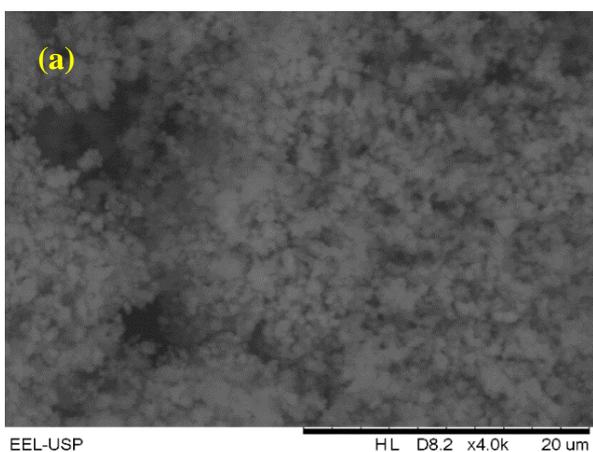
As pastilhas cilíndricas foram utilizadas para medidas elétricas em corrente alternada (*ac*). As pastilhas passaram por três processos para realização das medidas de impedância, primeiro foi realizada medidas com as pastilhas de TiO_2 , logo, após foram submersas em água deionizada por 12 horas antes das medidas *ac* e por último as pastilhas foram secas a uma temperatura de 90°C por 60 minutos.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS PÓS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

A caracterização morfológica das partículas no pó de TiO₂ Anatase Sigma Aldrich comercial e dos pós TiO₂ calcinadas nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C sob atmosfera de hidrogênio, foram analisados no microscópio eletrônico de varredura (MEV), tensão de aceleração de 20 kV e diferentes ampliações, para obter vários detalhes das amostras, neste estudo serão mostradas as imagens mais relevantes e suas interações, entre o feixe de elétrons e a amostra, geraram as imagens apresentadas a seguir.



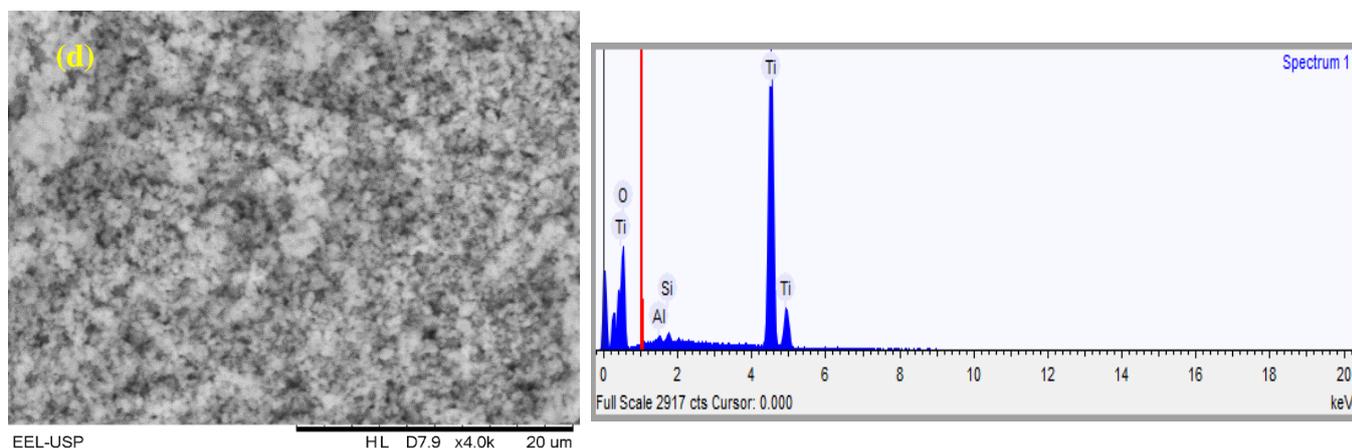


Figura 11: Microestrutura e EDS dos pós de TiO_2 (a) Anatase e das amostras calcinadas a (b) 600°C , (c) 700°C e (c) 800°C sob atmosfera de hidrogênio aumentos a 4000x.

Na Figura 11, o ideal seria ampliar as imagens em 30 mil vezes, ou valores maiores, em um campo e verificar qual o real tamanho das partículas. Com estas imagens não é possível ter nenhuma conclusão.

Para estabilizar a aglomeração de partículas TiO_2 , requer uma baixa concentração de eletrólito ($0,01\text{mol/l}^{-1}$) e uma solução de PH inferior ou superior do ponto isoelétrico (PH 4,5 – PH 6,0) do óxido de titânio (anatase) [36].

A energia dispersiva de raios X (EDS) é uma técnica que verifica a superfície do pó com objetivo de identificar os elementos que constituem o mesmo. Desta forma, pode-se verificar também as impurezas presentes, uma vez que todos os tipos de átomos em quantidades detectáveis aparecem no resultado. Para confirmar a presença dos elementos Titânio (Ti) e Oxigênio (O), o pó antes e depois da queima foi caracterizado por EDS, como mostra as seguintes Tabelas.

Tabela 5: Valor percentual dos elementos Titânio e Oxigênio obtidos na análise de MEV- EDS para a amostra de TiO_2 Anatase Sigma Aldrich comercial.

| Elemento | Peso (%) | Peso σ (%) | Átomo (%) | Composto | Fórmula |
|----------|----------|-------------------|-----------|----------|----------------|
| Oxigênio | 40,049 | 2,044 | 66,667 | 100,00 | TiO_2 |
| Titânio | 59,951 | 2,044 | 33,333 | | |

Tabela 6: Valor percentual dos elementos Titânio e Oxigênio obtidos na análise de MEV- EDS para a amostra de TiO_2 calcinada a temperatura de 600°C .

| Elemento | Peso (%) | Peso σ (%) | Átomo (%) | Composto | Fórmula |
|----------|----------|-------------------|-----------|----------|----------------|
| Oxigênio | 39,575 | 0,850 | 66,666 | 100,00 | TiO_2 |
| Titânio | 59,243 | 0,851 | 33,333 | | |

Tabela 7: Valor percentual dos elementos Titânio e Oxigênio obtidos na análise de MEV- EDS para a amostra de TiO₂ calcinada a temperatura de 700^oC.

| Elemento | Peso (%) | Peso σ (%) | Átomo (%) | Composto | Fórmula |
|----------|----------|-------------------|-----------|----------|------------------|
| Oxigênio | 39,630 | 0,911 | 66,666 | 100,00 | TiO ₂ |
| Titânio | 59,324 | 0,912 | 33,334 | | |

Tabela 8: Valor percentual dos elementos Titânio e Oxigênio obtidos na análise de MEV- EDS para a amostra de TiO₂ calcinada a temperatura de 800^oC.

| Elemento | Peso (%) | Peso σ (%) | Átomo (%) | Composto | Fórmula |
|----------|----------|-------------------|-----------|----------|------------------|
| Oxigênio | 39,807 | 1,298 | 66,666 | 100,00 | TiO ₂ |
| Titânio | 59,590 | 1,299 | 33,333 | | |

Conforme esperado, observa-se a presença de titânio e oxigênio em todas as amostras analisadas tanto antes como após a queima dos pós de TiO₂, os resultados da microscopia com energia dispersiva apresentaram a mesma proporção entre titânio (Ti) e oxigênio (O), quando comparado em átomo (%) , possivelmente indicando que o hidrogênio (H₂) está reagindo superficialmente nas partículas do TiO₂, não podendo ser identificado por esta técnica.

4.2 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

As Figuras 12 a 21 mostram os dados experimentais da impedância do componente imaginário $-Z''$ em função do componente real Z' com seu ajuste teórico. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa o ajuste. Pode-se verificar a influência dos efeitos dos grãos nas propriedades dielétricas das amostras não sinterizadas e das sinterizadas a 600^oC, 700^oC e 800^oC sob atmosfera de hidrogênio. Nas Figuras 12 a 21 observa-se a diminuição da impedância do componente Z' em função do aumento da frequência, sendo que este comportamento favorece o aumento da condutividade do material e mostrando também que os picos em $-Z''$ deslocam para menores frequências à medida que aumenta a calcinação.

Analisando os gráficos de espectroscopia de impedância obtiveram-se os valores das propriedades elétricas das amostras. Neste trabalho, obteve-se o diagrama de Nyquist para as amostras de TiO₂ sigma Aldrich comercial puro e nas amostras calcinadas.

A partir dos diagramas das figuras 12 a 21 obtiveram-se os valores das propriedades elétricas do sistema estudado, como: capacitância (C), resistência de polarização (R_p), resistividade (ρ) e permissividade (ϵ) conforme as Tabelas de 7 a 9. Conhecendo a espessura da amostra e a área da pastilha de TiO₂, calculamos a permissividade e a capacitância através das equações 10 e 11.

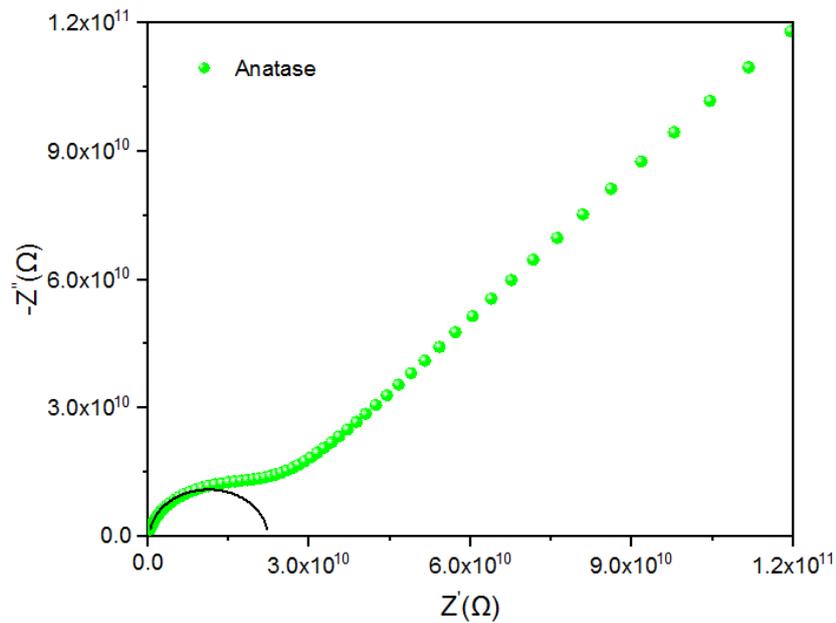


Figura 12: Diagrama de impedância, da amostra não calcinadas de TiO₂ Sigma Aldrich comercial pastilha de TiO₂ anatase.

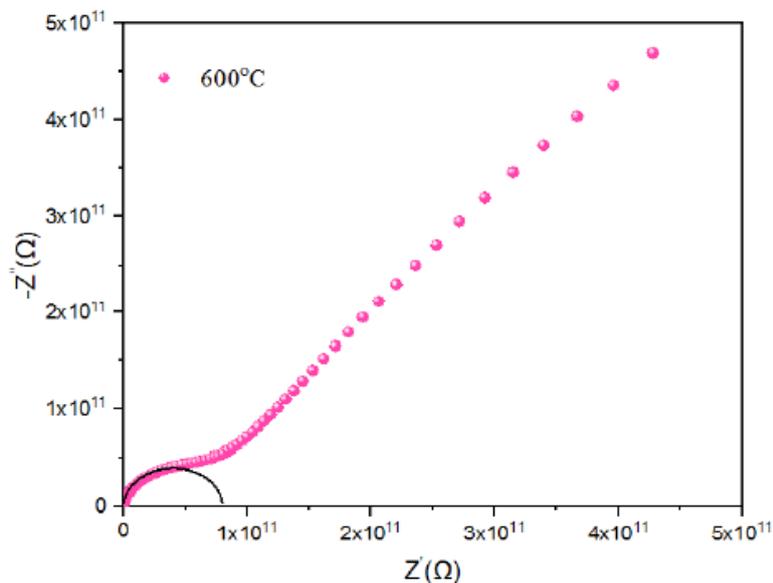


Figura 13: Diagrama de impedância, da pastilha sem tratamento da amostra de TiO₂ calcinadas a 600°C sob atmosfera de hidrogênio.

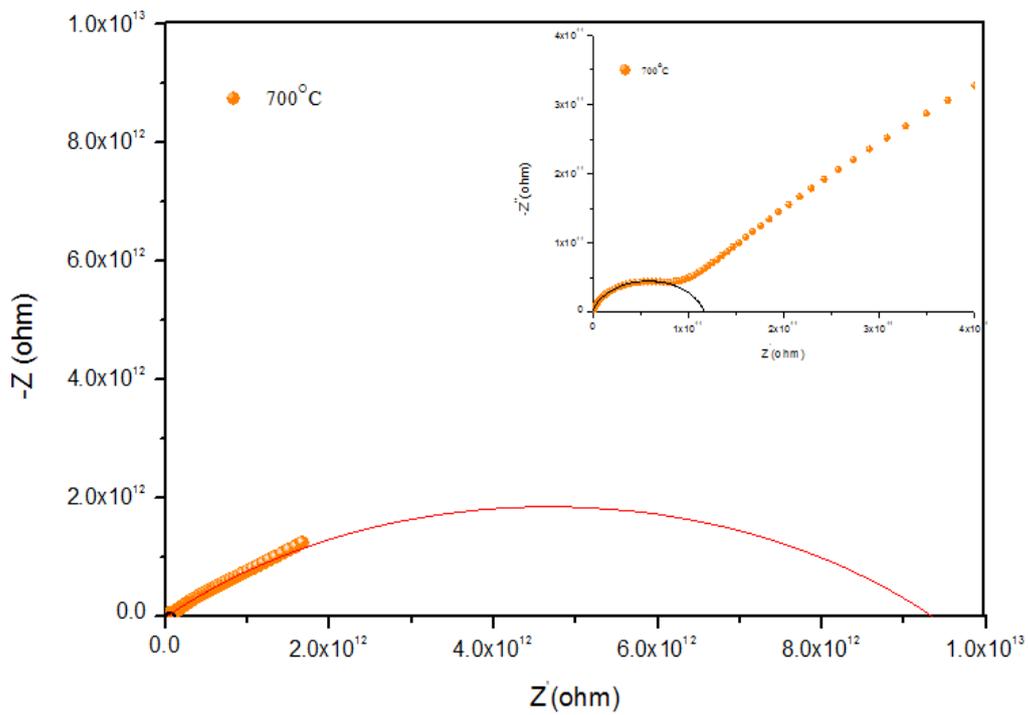


Figura 14: Diagrama de impedância, da pastilha sem tratamento da amostra de TiO_2 calcinadas a 700°C sob atmosfera de hidrogênio.

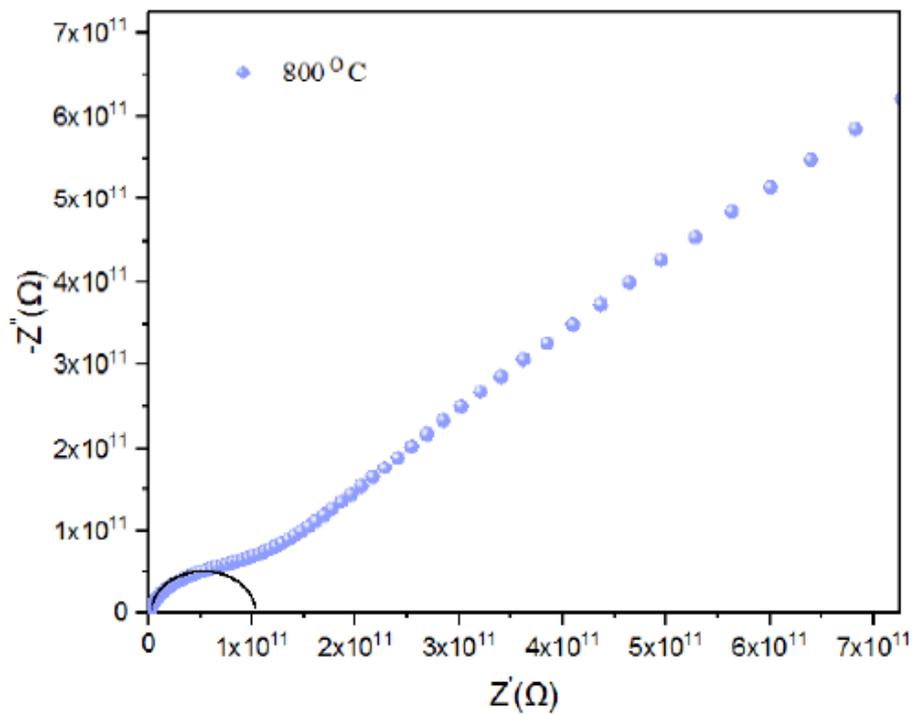


Figura 15: Diagrama de impedância, da pastilha sem tratamento da amostra de TiO_2 calcinadas a 800°C sob atmosfera de hidrogênio.

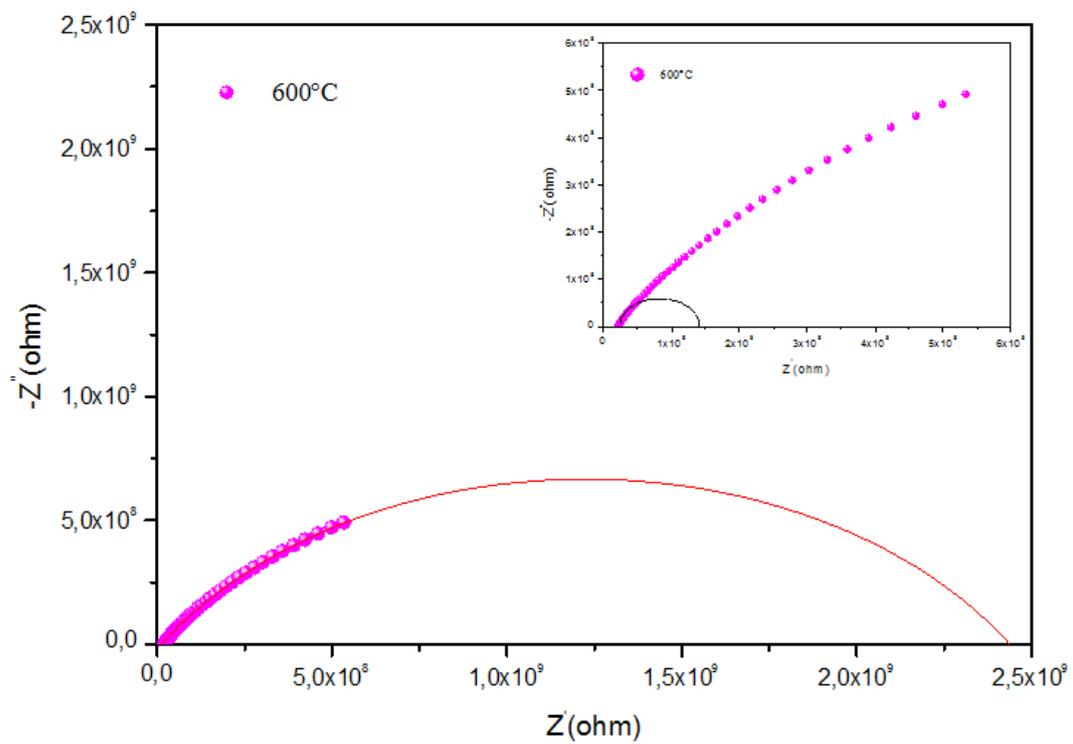


Figura 16: Diagrama de impedância, da pastilha úmida da amostra de TiO_2 calcinadas a 600°C sob atmosfera de hidrogênio.

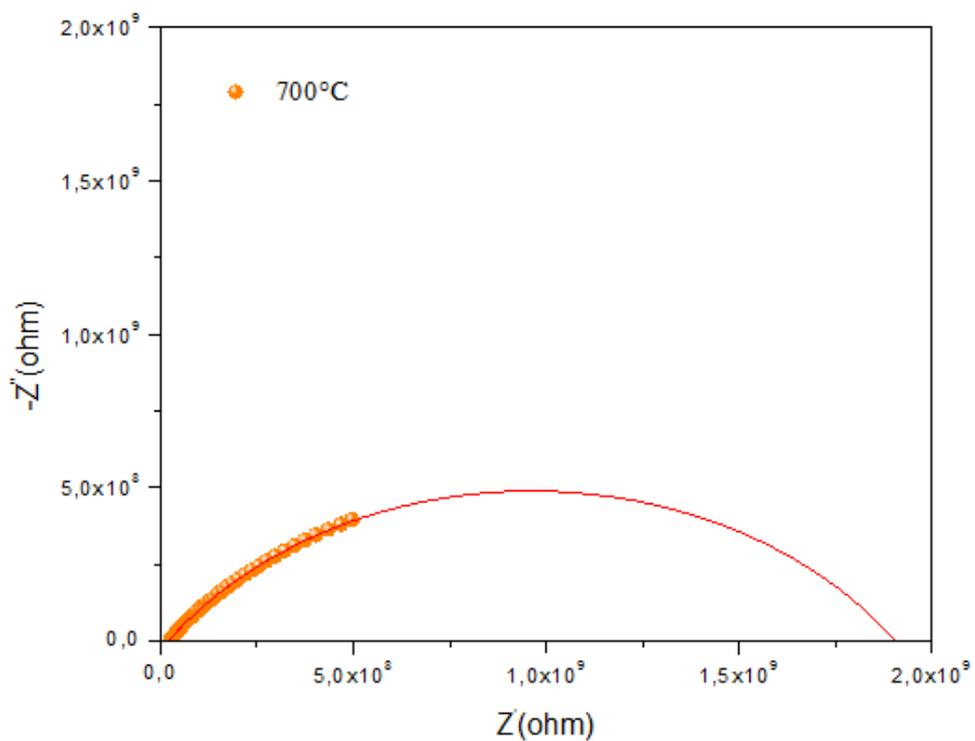


Figura 17: Diagrama de impedância, da pastilha úmida da amostra de TiO_2 calcinadas a 700°C sob atmosfera de hidrogênio.

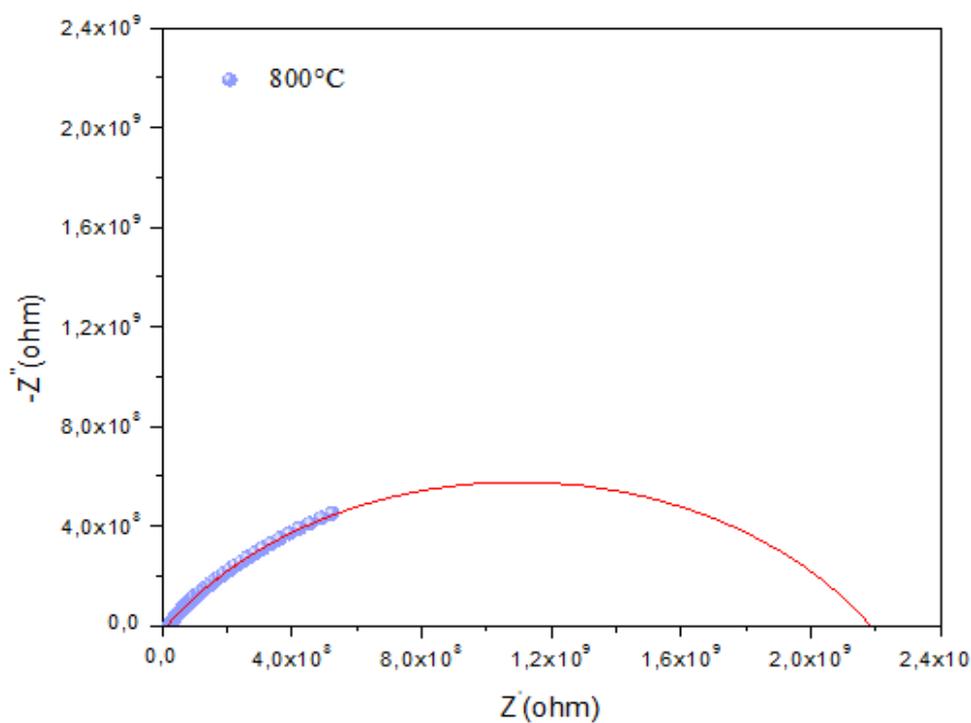


Figura 18: Diagrama de impedância, da pastilha úmida da amostra de TiO_2 calcinadas a 800°C sob atmosfera de hidrogênio.

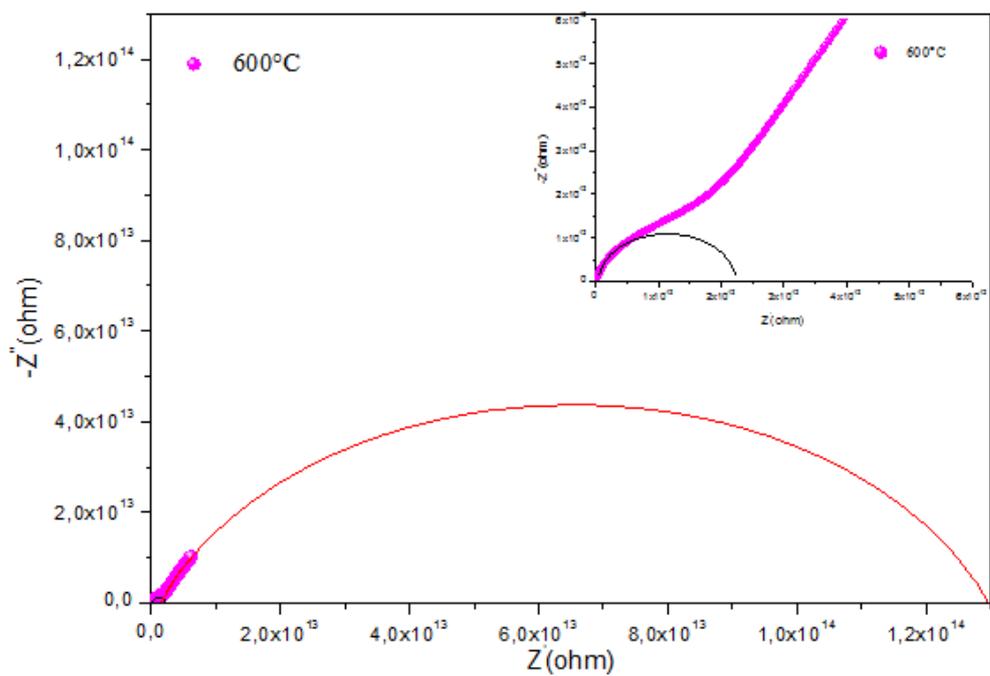


Figura 19: Diagrama de impedância, da pastilha seca da amostra de TiO_2 calcinadas a 600°C sob atmosfera de hidrogênio.

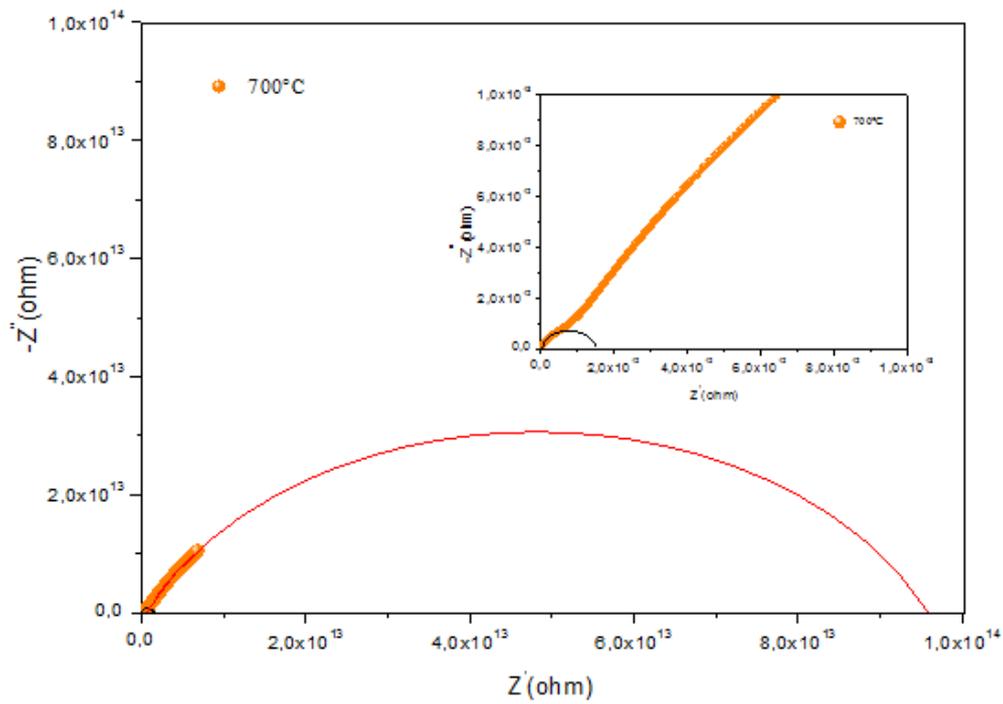


Figura 21: Diagrama de impedância, da pastilha seca da amostra de TiO_2 calcinadas a 700°C sob atmosfera de hidrogênio.

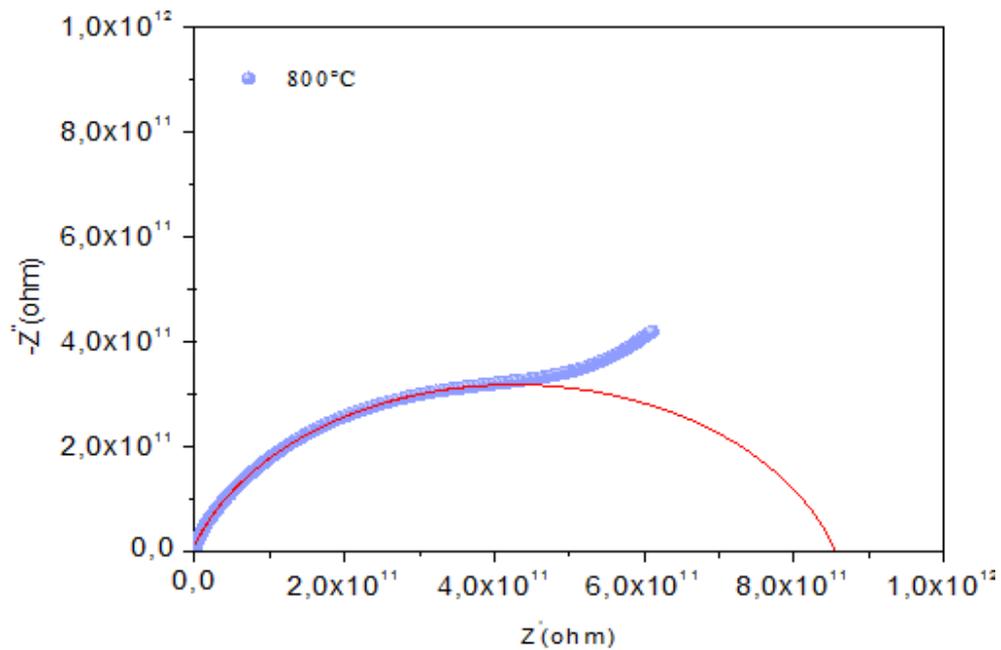


Figura 22: Diagrama de impedância, da pastilha seca da amostra de TiO_2 calcinadas a 800°C sob atmosfera de hidrogênio.

A partir dos dados experimentais no diagrama de impedância das Figuras 12 a 22 pode-se verificar a influência dos efeitos dos grãos nas propriedades dielétricas nas amostras de TiO_2 sinterizadas a 600°C , 700°C e 800°C sob atmosfera de hidrogênio.

Para as amostras de TiO₂ sinterizadas e não sinterizadas apresentam apenas um semicírculo, mostrando que na região de alta frequência, representa a contribuição do grão. O grau de separação ou definição das contribuições de grão, sobre o diagrama de impedância, está relacionado com a frequência de relaxação ou valor mais frequente para frequência de relaxação f , definida como: $f = 1/(2\pi RC)$.

Para tanto os parâmetros, X_0, Y_0 e R foram identificados através do ajuste nos semicírculos no gráfico da impedância do componente Z' em função da componente $-Z''$ para as amostras de TiO₂ sinterizadas sob atmosfera de hidrogênio e calculamos alguns valores.

As Tabelas de 9 a 11 mostram os valores das pastilhas de TiO₂ equivalente com os valores de R_p, C, ρ e ε .

Tabela 9: Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância das pastilhas de TiO₂.

| Amostra | $R_p(\Omega)$ | $C(F)$ | $\rho(\Omega.m)$ | ε |
|------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|---------------|
| Anatase | $2,90 \times 10^{10}$ | $2,44 \times 10^{-13}$ | $7,28 \times 10^{08}$ | 110 |
| 600 °C | $2,05 \times 10^{13}$ | $2,25 \times 10^{-12}$ | $6,75 \times 10^{11}$ | 236 |
| 700 °C (I arco) | $9,30 \times 10^{12}$ | $2,83 \times 10^{-13}$ | $3,28 \times 10^{11}$ | 419 |
| 700 °C (II arco) | $9,14 \times 10^{12}$ | $4,41 \times 10^{-13}$ | $3,22 \times 10^{11}$ | 142 |
| 800 °C | $2,61 \times 10^{13}$ | $1,23 \times 10^{-13}$ | $9,85 \times 10^{11}$ | 371 |

Tabela 10: Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância das pastilhas úmidas de TiO₂.

| Amostra | $R_p(\Omega)$ | $C(F)$ | ε | $\rho(\Omega.m)$ |
|----------------|-----------------------|------------------------|---------------|-----------------------|
| 600°C(I arco) | $2,34 \times 10^{09}$ | $3,70 \times 10^{-12}$ | 127 | $4,25 \times 10^{12}$ |
| 600°C(II arco) | $2,35 \times 10^{09}$ | $6,60 \times 10^{-12}$ | 226 | $7,76 \times 10^{07}$ |
| 700°C | $1,76 \times 10^{09}$ | $9,22 \times 10^{-12}$ | 296 | $6,20 \times 10^{07}$ |
| 800°C | $2,14 \times 10^{09}$ | $5,00 \times 10^{-13}$ | 150 | $8,07 \times 10^{07}$ |

Tabela 11: Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância das pastilhas secas de TiO₂.

| Amostra | $R_p(\Omega)$ | $C(F)$ | ε | $\rho(\Omega \cdot m)$ |
|-----------------|-----------------------|------------------------|---------------|------------------------|
| 600°C(II arco) | $1,29 \times 10^{12}$ | $3,11 \times 10^{-13}$ | 1,07 | $7,72 \times 10^{07}$ |
| 600°C (I arco) | $1,29 \times 10^{12}$ | $3,13 \times 10^{-13}$ | 1,07 | $4,24 \times 10^{12}$ |
| 700°C(I arco) | $9,55 \times 10^{13}$ | $1,78 \times 10^{-13}$ | 5,70 | $3,36 \times 10^{12}$ |
| 700°C (II arco) | $9,54 \times 10^{13}$ | $1,44 \times 10^{-12}$ | 4,94 | $3,15 \times 10^{12}$ |
| 800°C | $2,14 \times 10^{09}$ | $5,00 \times 10^{-13}$ | 8,07 | $3,25 \times 10^{10}$ |

Como mostra as tabelas de 9 a 11, a resistividade das amostras de TiO₂ diminui com o aumento da temperatura de preparação das amostras, provavelmente, devido à criação de vacâncias de Ti, uma vez que o TiO₂ [24], induz a redução de íons Ti^{4+} para espécies de Ti^{3+} . Entre as amostras de 700°C e 800°C a um aumento, que pode ser devido a formação de rutilo.

Nas pastilhas secas pode-se observar uma variação elevada na resistividade de 10^{07} a 10^{12} exceto para a amostra de 600°C sob atmosfera de hidrogênio.

Além do papel do hidrogênio a resistividade elétrica pode ser influenciada pelo aumento da temperatura de sinterização, que pode ocorrer devido a dois fatores como: (i) diminuição da porosidade e (ii) aumento do tamanho dos grãos. A combinação desses fatores acarreta ao aumento na área da seção transversal do grão, provocando assim uma diminuição da resistência da amostra [25].

4.3 COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA

A Figura 23 mostra a transmitância das amostras de TiO₂ não calcinadas e calcinadas a 600°C, 700°C e 800°C sob atmosfera de hidrogênio por uma hora, as análises de transmitância foram feitas por filmes fios. Apesar da transmitância está abaixo de 0.10, pode-se observar que a transmitância da anatase diminuiu ao tratar o pó em atmosfera de hidrogênio.

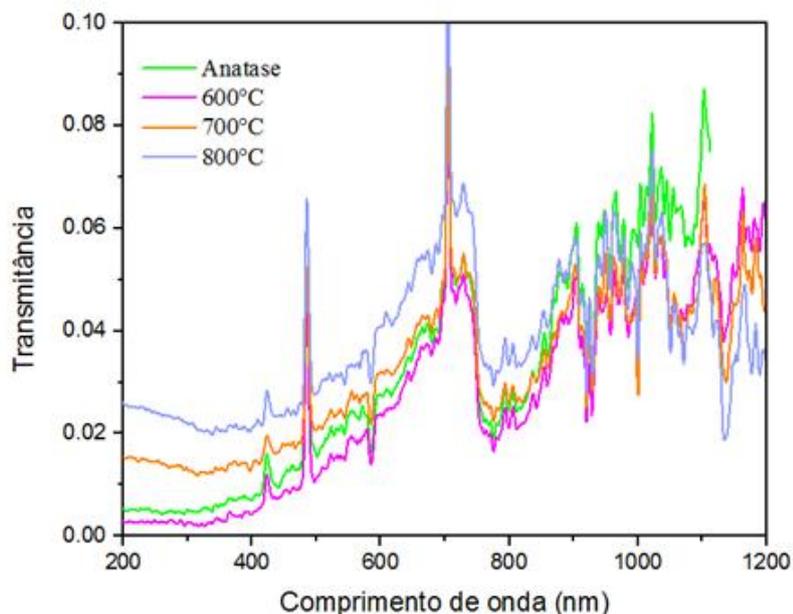


Figura 23: Medidas de transmitância das amostras não calcinadas e sinterizadas a 600°C, 700°C e 800°C sob atmosfera de hidrogênio

O objetivo do trabalho era calcular o “*gap*” óptico, como mostra na Figura 24 que é o gráfico de Tauc para um filme de anatase, porém, não foi possível calcular o Tauc para os filmes sob atmosfera de hidrogênio, devido que quando os pós de TiO₂ foram calcinados modificou a estrutura do TiO₂.

Na literatura foi encontrado o valor de 2,8 eV mostrando que o tratamento com hidrogênio diminui o “*gap*” óptico de TiO₂ [14]. A diminuição do “*gap*” neste tipo de materiais favorece seu emprego em aplicações fotovoltaicas devido a que materiais com valores do “*gap*” óptico menores dariam melhor aproveitamento da luz solar que tem pico de emissão em aproximadamente 1,3 eV, pois este tipo de filmes poderia absorver mais do espectro visível.

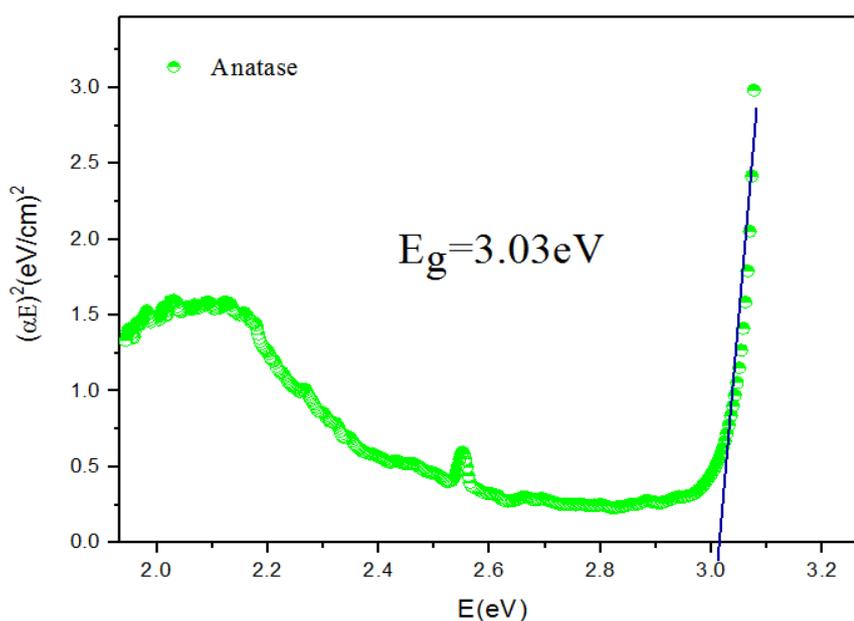


Figura 24: Gráfico de Tauc para o filme de TiO₂ anatase comercial da sigma Adrich.

CAPITULO V

CONCLUSÃO

5 CONCLUSÕES

Este trabalho consistiu na produção e caracterização de filmes de dióxido de titânio (TiO_2) sobre substratos de vidro. Os pós de TiO_2 foram tratados em atmosfera de hidrogênio (H_2) para aumentar a condutividade deles, assim, caracterizando pelo método de impedância.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apesar de ter ficado compactada, dificultando o análise acabou revelando partículas bem aglomeradas. A energia dispersiva de raios X (EDS) confirmou o que já esperávamos que o material realmente apresentasse apenas titânio (Ti) e oxigênio (O) e mostrando que o hidrogênio realmente reagiu com o oxigênio do TiO_2 .

A caracterização elétrica pelo método de impedância mostrou arcos de impedância no diagrama de Nyquist, a partir dos quais calculou-se permissividade e resistividade das amostras de TiO_2 não calcinadas e calcinadas a 600°C , 700°C e 800°C sob atmosfera de hidrogênio. As medidas de impedância mostram que todas as amostras sofrem influencia da água ocasionando uma mudança significativa, isso é uma característica da anatase. As variações entre as amostras de 600°C e 700°C indicam uma redução de resistividade e um leve aumento nas amostras sinterizadas a 700°C e 800°C sob atmosfera de hidrogênio, que pode ter uma contribuição de rutilo. O comportamento da permissividade dielétrica é inverso observado para a resistividade, como já observado porque indica que o material é mais condutor.

O tratamento com hidrogênio nos pós de TiO_2 faz com que a transmitância deles sejam menores, isto é ocasionado por ter mais defeitos na estrutura e conseqüentemente mais portadores de carga livres. A transmitância dos filmes tanto para as amostras não calcinadas quanto para as calcinadas a diversas temperaturas, mostraram uma diminuição na transmitância após o tratamento com hidrogênio. O “*gap*” óptico obtido usando o gráfico de Tauc só foi possível para a amostra de TiO_2 sem tratamento térmico em atmosfera com hidrogênio.

Como trabalho futuro seria fazer a difração de raios-X que é uma técnica de caracterização estrutural que tem como objetivo identificar a presença de diferentes fases cristalinas de uma amostra, assim, podendo saber se a fase é anatase ou rutilo. Seria interessante tentar medir o “*gap*” óptico das amostras calcinados a 600°C , 700°C e

800°C sob atmosfera de hidrogênio e aumentar o fluxo de hidrogênio durante a calcinação das amostras de TiO₂ e repetir as amostras.

CAPITULO VI
REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- [1] JENNY NELSON. *The physic of solar cells*, Imperial College Press, p.203, 2005.
- [2] FREITAS F. E. Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por “spray” – pirólise ativada com corante orgânico. Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais) – Departamento de Física e Química – Universidade Estadual Paulista, 2006.
- [3] M. P. F. Graça, C. C. Silva, L. C. Costa, M. A. Valente, "Study of the structural, morphological and electric characteristics of TiO₂ nano-powders," *Journal Nanoelectronics and Materials* vol. 3, 2010.
- [4] M. LANDMANN, E. RAULS, W. G. SCHMIDT. "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 24, 2012.
- [5] CRANSWICK, L. M. D. an overview of power diffraction. Em: CLEARFIELD, A.; REINBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N. Principles ad Applications Powder Diffraction. Chichester: John Wiley & Sons LTD, 2008, p. 1-62.
- [6] CRANSWICK, L. M. D. an overview of power diffraction. Em: CLEARFIELD, A.; REINBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N. Principles ad Applications Powder Diffraction. Chichester: John Wiley & Sons LTD, 2008, p. 73.
- [7] J. G. LI, T. ISHIGAKI. "Brookite and rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles," *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 5143-5150, 2004.
- [8] J. SZCZYRBOWSKI, G. BRAUER, M. RUSKE, J. BARTELLA, J. SCHROEDER, A. ZMELTY. "Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering," *Surface & Coatings Technology*, vol. 112, pp. 261-266, 1999.
- [9] D.REGONINI C.; R.BOWEN.; A.JAROENWORALUCK.; R.STEVENS. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Materials Science and Engineering*, V. 74, p. 377-406, 2013.
- [10] OVENSTONE, J.; YANAGISAWA, K. *Chem Mater*, v.11, p.2770,1999.

- [11] D.REGONINIC.; R.BOWEN.; A.JAROENWORALUCK.; R.STEVENS. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Materials Science and Engineering*, V. 74, p. 377-406,2013.
- [12] P.S. HÁ, H.J. YOUN, H.S. “Anatase-Rutile Transition of Precipitated Titanium Oxide with Alcohol Rinsing” *Journal of Colloid and Interface Science* 223, p. 16-20, 2000.
- [13] T. SEKIYA, K. ICHIMURA, M. IGARASHI, AND S. KURITA. “Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 8, p. 1237–1242, 2000.
- [14] T. SEKIYA, T. YAGISAWA, AND S. KURITA. “Annealing of Anatase Titanium Dioxide under Hydrogen Atmosphere,” *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 109, p. 672–675, 2001.
- [15] D. MARDARE, C. BABAN, R. GAVRILA, M. MODREANU, AND G. I. RUSU. “On the structure, morphology and electrical conductivities of titanium oxide thin films,” *Surf. Sci.*, vol. 507, p. 468–472, Jun. 2002.
- [16] YUNXIA ZHANG, GUANGHAI LI, YUCHENG WU, YUANYUAN LUO. The Formation of Mesoporous TiO₂ Spheres via a Facile Chemical Process; *J. Phys. Chem.* vVol.109, p.5478-5481, 2006.
- [17] MAX GARBUNY. *Optical Physics*; Academic Press Inc.
- [18] BARRINGER, E. A.; BOWEN, H. K. HIGH-PURITY. Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 2. Aqueous Interfacial Electrochemistry and Dispersion Stability. *Langmuir*, v. 1, p. 420-428, 1985.
- [19] GOERZBERGER, A.; KNOBLOCH. J. *Crystalline Silicon Solar Cells*; Springer, 2005.
- [20] REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. São Paulo, Ed. Livraria da Física, 2004.
- [21] CALLISTER .WILLIAM D.; RETHWISCH. DAVID G.*Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8th Edition, 2008.

- [22] SEONG HYUN KIM, KANG-HOON CHOI, HYANG-MOK LEE. Impedance spectroscopy of single- and double-layer polymer light-emitting diode.; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. p.882-888,2000.
- [23] MACDONALD. J. R. Impedance Spectroscopy: Annals of Biomedical Engineering, Vol.20,1992.
- [24] MACDONALD, J. R. "Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and systems." Ed. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [25] E. BARSOUKOV AND J.R. MACDONALD. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, Willey Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [26] R. L. GROSSO. "Densificação e condutividade elétrica da zircônia," Ciências na Área de tecnologia nuclear, Ipen, Dissertação de Mestrado 2012.
- [27] BAPTISTA, DIOGO FERNANDES. Fabricação e caracterização de estruturas periódicas de TiO₂, Aveiro,2012.
- [28] CHIAVERINI, VICENTE. *Metarlugica do Pó*, 3⁰ edição, são Paulo, p. 71, 1992.
- [29] MALISKA, ANA MARIA. *Microscopia eletrônica de Varredura*, Santa Catarina, 2006.
- [30] SUNG, Y.; PARK, K.; PARK, S. M.; ANILKUMAR, G.M. *Journal of Crystal Growth*, v.286, p.173, 2006.
- [31] NOWOTNY, JANUSZ. *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*; Taylor & Francis Group LLC, 2012.
- [32] D. MARDARE AND G. I. RUSU. "The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films," vol. 56, no. 3, p. 210–214, 2002.
- [33] SATURI BACO, ABDULLAH CHICK, FOUZIAH MD. YASSIN. Study on Optical Properties of Tin Oxide Thin Film at Different Annealing Temperature; *Journal of Science and Technology*.
- [34] OHTANI, B.; OGAWA, Y.; NISHIMOTO. Photocatalytic Activity of Amorphous–Anatase Mixture of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, *S. J. Phys. Chem.* 1997, 101, 3746.

- [35] J.I PANKOVE. Optical Processes in Semiconductor. Dover Publication, Inc. New York. Chapter 3, p.34, 1971.
- [36] FLOIRAN, G.M.; ADOLFO, D. Journal of Chemical Education, V.9, p.1025, 2002.
- [37] OVENSTONE, J.; YANAGISAWA, K. Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination, v.11, p.2770, 1999.
- [38] C. Q. BIAN, G. XUE. "Nanocomposites based on rutile-TiO₂ and polyaniline," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 1299-1302, 2007.
- [39] K. S. HWANG, J. H. JEONG, Y. S. JEON, K. O. JEON, B. H. KIM. "Preparation of titanium oxide layer on silica glass substrate with titanium naphthenate precursor," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 35, pp. 237-243, 2005.
- [40] MACDONALD, J. R. "Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and systems." Ed. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [41] LIU, Z.; GUO, B.; HONG.; JIANG, H. Journal of physics and Chemistry of Solids, V.66, p.161, 2005

