

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE HEMATITA PRODUZIDOS  
POR *SPIN-COATING* PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Bruno Henrique Ramos de Lima

São Carlos

2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE HEMATITA PRODUZIDOS  
POR *SPIN-COATING* PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Bruno Henrique Ramos de Lima

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L732ae

Lima, Bruno Henrique Ramos de.

Análise estrutural de filmes finos de hematita produzidos por spin-coating para geração de hidrogênio / Bruno Henrique Ramos de Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 72 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Material cerâmico. 2. Filmes finos. 3. Hematita. 4. Fotooxidação. 5. Hidrogênio. I. Título.

CDD: 620.14 (20ª)



Aos meus pais Alcides de Lima e Glorita R de Lima e à minha irmã Tânia que sempre me apoiaram e priorizaram minha educação.

*“...mas sonho que se sonha junto é realidade...”*

*Prelúdio – Raul Seixas*

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2008)

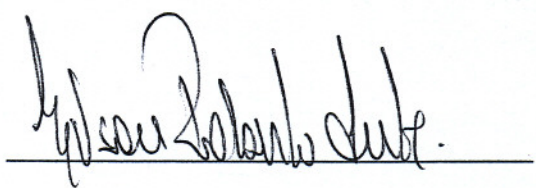


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BRUNO HENRIQUE RAMOS DE LIMA

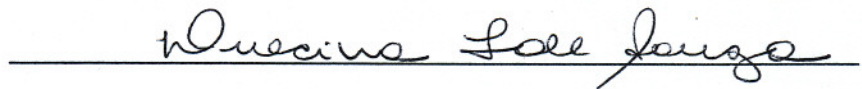
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 06 DE AGOSTO DE 2010

BANCA EXAMINADORA:



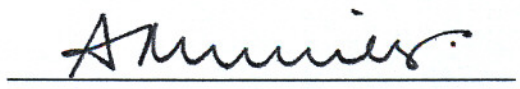
PROF. DR. EDSON ROBERTO LEITE

PPG-CEM/UFSCar



PROF. DR. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA

PPG-CEM/UFSCar



PROF. DR. REGINALDO MUCCILLO

IPEN/USP





## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação e confiança nesse trabalho e em minha vida acadêmica desde os primeiros meses da graduação.

Ao Prof. Dr. Flavio L. de Souza pelas discussões científicas, empenho, paciência, amizade e essencial ajuda no decorrer desse trabalho.

Aos professores do LIEC por sempre estarem dispostos a ajudar e por fazerem do laboratório um centro de referência.

Aos professores do DEMa por todo o empenho em compartilhar o conhecimento durante toda a graduação e pós-graduação.

Aos membros da banca examinadora.

Aos amigos do LIEC Marco Aurélio, Roman, Ricardo, Cleocir, Tiago, Ediney, Júlio César, Mário, Ricas e Rori pelas discussões científicas, idéias, e ajuda na execução desse trabalho.

Aos amigos Diogo, Erasmo, Milton, Mérilin, Daniel, Leandro, Alexandre, Ilka e Mateus pelas conversas sobre todos os assuntos, noites de estudos e de diversão e apoio em todos os momentos que precisei.

À Lilian por todo o carinho, companheirismo, compreensão, paciência e apoio em todos os momentos.

Ao PPG-CEM e seus membros pelo apoio prestado durante o mestrado.

Às agências FAPESP e CNPq pelo financiamento e bolsas que permitiram a execução desse trabalho.



## RESUMO

A fotólise da água em semicondutores é um método limpo e renovável para a conversão de energia solar em hidrogênio combustível. Filmes finos de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) têm sido apresentados como um material promissor para a fotólise de água devido sua abundância, estabilidade química, compatibilidade ambiental e banda proibida de energia adequada para absorção de grande parte do espectro solar e para o processo de fotooxidação da água. Nesse trabalho foi estudada influência dos parâmetros de síntese e deposição sobre a microestrutura e propriedades fotoeletroquímicas dos filmes. Os filmes foram produzidos por *spin-coating* através da deposição em substrato de óxido de estanho dopado com flúor (*Fluorine Tin Oxide* –FTO) de resina polimérica contendo  $\text{Fe}^{+3}$  preparada pelo método de polimerização de complexos usando etanol como solvente. Os filmes dopados com silício foram preparados com a adição de tetraetilortosilicato (TEOS) na solução de  $\text{Fe}^{+3}$ . A caracterização dos filmes foi feita através de difração de raios-x, espectroscopia UV-Visível e microscopia eletrônica de varredura. A propriedade fotoeletroquímica foi medida em uma célula eletroquímica padrão com três eletrodos, sendo o filme o eletrodo de trabalho, platina o contra-eletrodo e Ag/AgCl em KCl saturado o eletrodo de referência. Os resultados mostraram que a interface substrato-filme é responsável pela formação de três regiões com morfologias diferentes e que apenas uma pequena porcentagem do filme está de fato em contato direto com o substrato e contribui para a fotocorrente. Também se observou que o uso de etanol como solvente melhora a incorporação do silício pela rede da hematita. Os melhores resultados de densidade de fotocorrente foram obtidos pelos filmes de uma camada dopados com silício, medidos a 0.6 V e em eletrólito de 1M NaOH.



## STRUCTURAL ANALYSIS OF HEMATITE THIN FILMS PRODUCED BY SPIN-COATING FOR HIDROGEN GENERATION

### ABSTRACT

Water photolysis at semiconductors is a clean and renewable method for solar energy conversion into hydrogen fuel. Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) thin films have been presented as a promissory material for water photolysis due to its abundance, chemical stability, environmental compatibility and appropriate band gap energy to absorb a large part of the solar spectrum and for the water photooxidation process. In this work the influence of synthesis and deposition parameters on the microstructure and photoelectrochemical properties were studied. The films were produced on FTO substrates by spin-coating deposition of  $\text{Fe}^{+3}$  polymeric resin prepared by complex polymerization method using ethanol as a solvent. Doped films were prepared by addition of tetraethylortosilicate (TEOS) in  $\text{Fe}^{+3}$  resin. Characterizations were made by x-rays diffraction, UV-Visible spectroscopy and scanning electronic microscopy. Photoelectrochemical properties were measured in a three-electrode standard electrochemical cell, with the film as a work electrode, platinum as a counter electrode and Ag/AgCl in KCl saturated solution as reference electrode. Results have shown that substrate-film interface is responsible for the formation of three regions with distinct morphologies and have shown that just a small percentage of the films are in direct contact with the substrate and contributes with photocurrent. The better silicon incorporation in hematite structure using ethanol as a solvent was also observed. The best photocurrent density were obtained by one layer silicon doped films, at 0,6 V in 1M NaOH electrolyte.



## **PUBLICAÇÕES**

GONÇALVES, R.H.; LIMA, B.H.R.; LEITE, E.R. A Novel Colloidal Approach to Prepare Mesoporous Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Advanced Materials*, Submetido 2010.

## **CONGRESSOS**

LIMA, B.H.R.; SOUZA, F.L.; LEITE, E.R.; LONGO, E. Important Parameters on Development of Nanostructured Films of Alpha-Hematite, Poster In: 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials/VIII Encontro da SBPMat, Rio de Janeiro – RJ, Setembro, 2009.

LIMA, B.H.R.; SOUZA, F.L.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Nanostructure of Alpha-Hematite Film: The key for Water Photooxidation, Poster In: IV International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, Santo André – SP, Maio, 2009.

LIMA, B.H.R.; SOUZA, F.L.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Structural analysis of the influence of different solvents in hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: High-resolution scanning electron microscopy study, Poster In: VII Brazilian MRS Meeting/VII Encontro da SBPMat, Guarujá – SP, Setembro, 2008.





## SUMÁRIO

	<b>Pág.</b>
BANCA EXAMINADORA -----	i
AGRADECIMENTOS -----	iii
RESUMO -----	v
ABSTRACT -----	vii
PUBLICAÇÕES -----	ix
SUMÁRIO -----	xi
ÍNDICE DE TABELAS -----	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS -----	xv
1 INTRODUÇÃO -----	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	3
2.1 Hidrogênio -----	3
2.1.1 História -----	3
2.1.2 Economia do Hidrogênio -----	4
2.2 Semicondutores -----	5
2.2.1 Semicondutores Intrínsecos -----	5
2.2.2 Semicondutores Extrínsecos -----	6
2.2.3 Hematita -----	8
2.3 Interface Semicondutor-eletrólito -----	10
2.4 Fotooxidação da Água e a Geração de Hidrogênio -----	15
2.5 Filmes Finos -----	19
2.5.1 Métodos de Deposição -----	20
2.5.2 Cristalização de Filmes Finos -----	21
2.5.3 Método de Polimerização de Complexos -----	21
2.5.4 Deposição de Filmes por <i>Spin-coating</i> -----	24
2.6 Recentes Avanços em Fotoanodos de Hematita -----	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS -----	31
3.1 Materiais Utilizados -----	31
3.2 Preparação dos Filmes -----	31
3.3 Caracterização -----	33

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	35
4.1 Morfologia e Estrutura dos Filmes -----	35
4.2 Propriedades Ópticas -----	47
4.3 Propriedades Fotoeletroquímicas -----	53
4.4 Discussão Geral -----	56
5 CONCLUSÕES -----	59
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS -----	61
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	63

## Índice de Tabelas

	<b>Pág.</b>
Tabela 4.1 Comparação entre o tamanho de grão para filmes produzidos em água e etanol.-----	36
Tabela 4.2 Valores de densidade de corrente em mA/cm <sup>2</sup> .-----	54



## Índice de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 2.1 Esquema das bandas de valência (BV) e de condução (BC) para materiais metálicos, semicondutores e isolantes.-----	6
Figura 2.2 Esquema das bandas eletrônicas para semicondutores tipo n (a) e tipo p (b), sendo $E_d$ o nível doador e $E_a$ o nível receptor.-----	8
Figura 2.3 Estrutura cristalina da hematita.-----	9
Figura 2.4 Regiões de depleção na interface semicondutor-eletrólito para semicondutores tipo n (a) e tipo p (b).-----	11
Figura 2.5 Efeitos da aplicação de potenciais nas bandas eletrônicas na região de interface semicondutor-eletrólito.-----	13
Figura 2.6 Comportamento ideal de um semicondutor tipo no escuro (a) e sobre iluminação (b).-----	14
Figura 2.7 Esquema de fotooxidação da água em fotoanodo de $TiO_2$ .-----	15
Figura 2.8 Princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica para produção de hidrogênio.-----	17
Figura 2.9 Posições das bandas eletrônicas de um semicondutor ideal para uso como fotoanodo de fotooxidação.-	18
Figura 2.10 Posições das bandas eletrônicas de vários semicondutores em relação ao potencial de pares redox.-----	19
Figura 2.11 Complexação de cátions metálicos e poliesterificação no MPC.-----	22
Figura 2.12 Estágio do processo de <i>spin-coating</i> .-----	24
Figura 2.13 Curvas típicas da variação de espessura do filme em função da velocidade e tempo de rotação.-----	26
Figura 2.14 Filme de hematita com estrutura dendrítica. A – visão da secção transversal, B- visão da superfície, C – visão inclinada da superfície [1].-----	28

Figura 2.15 Filme de hematita com morfologia mesoporosa obtida por deposição coloidal de nanopartículas [2].-----	29
Figura 3.1 Célula fotoeletroquímica de três eletrodos.-----	33
Figura 4.1 Difratoograma dos filmes de uma camada sem (A) e com (B) dopagem, e dos filmes de quatro camadas sem (C) e com (D) dopagem.-----	36
Figura 4.2 Espectro obtido por XPS na região dos picos Fe 2p <sub>3/2</sub> e Fe 2p <sub>1/2</sub> . -----	37
Figura 4.3 Imagem da superfície de filmes de uma camada sem (a) e com dopagem (b), e filmes com quatro camadas sem (c) e com dopagem (d). Detector <i>in-lens</i> , 3 kV. -----	39
Figura 4.4 Secção transversal em perspectiva de filme de uma camada (a) e quatro camadas (b). -----	40
Figura 4.5 Imagem da superfície do substrato de FTO. -----	41
Figura 4.6 Secção transversal de filme com três camadas obtidas por STEM em modo de campo escuro (a) e (c), campo claro (b) e imagem da superfície do filme. Detalhe das regiões de contato. -----	42
Figura 4.7 – Detalhe de região de contato entre filme e substrato para duas configurações de polarização dos detectores. -----	43
Figura 4.8 Morfologia das três regiões desenvolvidas pelo filme (a) e influência da distância entre filme e substrato na formação dessas morfologias (b). -----	44
Figura 4.9 Região com grandes trincas (a) e detalhe de uma trinca (b). -----	45
Figura 4.10 Região de concentração da resina e trinca (a), região em que o filme se soltou e enrolou (b), e detalhe da morfologia (b). -----	46
Figura 4.11 Regiões em que o filme se soltou e enrolou. -----	47

Figura 4.12 Gráficos do coeficiente de absorção (a) e de transmitância (b). -----	49
Figura 4.13 Fotografia dos filmes de uma (esquerda) e quatro camadas (direita). -----	50
Figura 4.14 Gráficos de transições indiretas para filmes de uma (a) e quatro camadas (b) e transições indiretas para filmes de uma (c) e quatro camadas (d). -----	53
Figura 4.15 Gráficos de densidade de corrente. -----	54





## 1 INTRODUÇÃO

O sol é capaz de fornecer 100.000 TW de energia para a Terra, o aproveitamento de apenas 0,015% dessa energia seria suficiente para suprir todas as necessidades energéticas atuais. O desenvolvimento de novas tecnologias mais baratas e eficazes para o uso de energia solar tem sido alvo de inúmeras pesquisas nas últimas décadas, inclusive com a participação expressiva de órgãos governamentais, principalmente em países desenvolvidos. Dentre as tecnologias em desenvolvimento está o uso da energia solar para a obtenção de hidrogênio a partir da fotólise da água, em um sistema de produção livre de poluentes e cíclico, uma vez que a água é o produto de queima do hidrogênio [3].

O uso de filmes finos semicondutores como fotoeletrodos para produção de hidrogênio vem sendo estudado há quase 40 anos por diversos centros de pesquisa do mundo todo, no entanto a baixa eficiência do processo ainda é uma barreira a ser ultrapassada para que o uso desse sistema seja aplicado em larga escala. A hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , está entre os materiais mais promissores para a fotólise da água devido à sua alta estabilidade química, abundância, baixo custo e energia de *gap* ao redor de 2 eV que permite absorção de luz da região do visível e de 40% da energia do espectro solar. O controle da morfologia e estrutura dos filmes de hematita é essencial para a obtenção de filmes com propriedades cada vez mais adequadas à absorção de luz e quebra da molécula de água e é fortemente dependente do método de preparação dos filmes e também do uso de dopantes. Esses fatos foram os que motivaram a pesquisa de filmes de hematita produzidos pelo método de *spin-coating* através da deposição de resinas poliméricas. Esse método permite um alto controle dos parâmetros de produção e também a obtenção de filmes com grande homogeneidade química e estrutural em grandes áreas e com baixo custo.

O objetivo desse trabalho é entender o processo de formação dos filmes e a influência dos parâmetros relacionados à sua produção (resina, deposição, substrato e dopagem com silício) sobre as propriedades, visando a aplicação como fotoanodo para fotólise da água.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Hidrogênio

#### 2.1.1 História

A eletrólise da água, ou seja, aplicação de corrente elétrica na água para produção de hidrogênio e oxigênio, foi descoberta em 1800 pelos cientistas ingleses William Nicholson e Sir Anthony Carlisle. No entanto, a reação inversa, produção de eletricidade pela combinação de oxigênio e hidrogênio, foi descoberta apenas 40 anos depois e aplicada na prática em uma célula a combustível apenas em 1845 por Sir William Grove, o pai das células a combustível. Durante o século XX os inúmeros avanços na pesquisa e produção do hidrogênio e seu uso em inúmeras aplicações, de motores a combustão a dirigíveis, atraiu a atenção de diversos grupos de pesquisa e governos. Em 1977 a Agência Internacional de Energia (IEA) foi criada devido às crises do petróleo e entre suas metas estava a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias energéticas de hidrogênio. No mesmo ano o Departamento de Energia dos Estados Unidos também foi criado e no ano seguinte passou a controlar o programa federal de pesquisa de desenvolvimento de hidrogênio. A Alemanha instalou a primeira planta de produção de hidrogênio através de energia solar em 1990 no centro de pesquisa Solar-Wasserstoff-Bayern e nos anos seguintes vários projetos de utilização de hidrogênio foram colocados em prática ao redor do mundo.

Nos EUA no início dessa década o governo de George W. Bush anunciou um investimento de 1,2 bilhões de dólares na pesquisa de hidrogênio e um grupo composto por diversas montadoras de automóveis, em conjunto com o governo, iniciou um projeto de desenvolvimento veículos movidos a hidrogênio. Hoje, o hidrogênio pode ser considerado um dos mais promissores vetores energéticos, ou portadores de energia, disponíveis para a substituição dos combustíveis fósseis, principalmente quando em conjunto com processos de produção limpos e células a combustível [4-5].

### 2.1.2 Economia do Hidrogênio

O termo “economia do hidrogênio”, utilizado pela primeira vez por John Brockris em 1970, é a proposta de criação de um sistema que envolva as fases de produção, estocagem e utilização do hidrogênio, viabilizando seu uso em escala global. Entre os objetivos desse sistema está a diminuição e futura eliminação do uso de combustíveis fósseis e hidrocarbonetos e conseqüentemente a emissão de poluentes no planeta. O uso de hidrogênio como fonte de energia apresenta inúmeras vantagens. Por ser uma energia secundária, assim como a elétrica, pode ser produzida por qualquer fonte de energia primária, como petróleo, gás natural, nuclear, e ainda, num cenário ideal, ser produzida por energia solar, uma fonte renovável e limpa. O hidrogênio tem ainda ao seu favor o fato de poder ser transportado sem perdas por grandes distâncias, o que hoje é um dos grandes problemas da energia elétrica.

Do ponto de vista político-econômico o hidrogênio representaria a quebra da oligopolização do setor energético, hoje controlado pelos membros da OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries), EUA e Rússia, pois pode ser produzido por diversas fontes primárias de energia e em princípio por qualquer país que detenha as tecnologias necessárias. Estima-se que dentro de 5 a 6 décadas a economia do hidrogênio esteja totalmente aplicada. No entanto, sua realização depende de grandes investimentos na área de pesquisa e desenvolvimento, bem como mudanças radicais na economia energética atual. A Islândia é o maior exemplo real de que o hidrogênio pode de fato ser viável. O país implantou o primeiro posto de combustível a hidrogênio e mantém políticas públicas que apóiam o desenvolvimento de uma infra-estrutura sólida para seu uso envolvendo a produção de veículos movidos a células a combustível, plantas de produção de hidrogênio, educação ambiental e pesquisas científicas [6].

## 2.2 Semicondutores

### 2.2.1 Semicondutores Intrínsecos

Semicondutores intrínsecos são materiais nos quais a banda de valência está completamente preenchida e a banda de condução vazia, e estão separadas por uma banda proibida de energia, *bandgap*, em geral menor que 2 eV. A figura 2.1 apresenta um esquema simplificado das bandas eletrônicas de metais, semicondutores e isolantes. Nesses materiais essa estrutura de bandas não depende de elementos dopantes. Os únicos elementos semicondutores são o silício (Si) e o germânio (Ge) do grupo IVA da tabela periódica. Há compostos semicondutores formados também por elementos do grupo IIIA e VA, como GaAs e InSb, e também por elementos dos grupos IIB e IVA, como CdS e ZnTe. De modo geral, quanto maior a distância entre dois elementos de um composto na tabela periódica, maior o caráter iônico de suas ligações e maior é a banda proibida de energia do material, assim maior é sua tendência a formar isolantes ao invés de semicondutores.

Em semicondutores elétrons da banda de valência podem ser excitados para a banda de condução através do ganho de energia fornecida por um estímulo, como por exemplo, ondas eletromagnéticas. Quando um elétron é excitado para a banda de condução ele deixa a banda de valência com uma posição eletrônica vazia e carga efetiva positiva. À essa carga positiva é dado o nome de buraco eletrônico. Os buracos eletrônicos apresentam carga da mesma magnitude do elétron ( $1.6 \times 10^{-19}$  C), mas positiva e sofrem basicamente os mesmos tipos de espalhamentos de rede que os elétrons, pois o movimento dos buracos é na verdade um processo dependente dos elétrons restantes na banda de valência. Quando elétron migra para uma posição vazia, ou seja, um buraco, em seu lugar é gerado um novo buraco, que depois será ocupado por um novo elétron, dando continuidade a seu movimento. Em semicondutores intrínsecos cada elétron excitado para a banda de condução gera um buraco na banda de valência.

Outro conceito que deve ser discutido aqui é o nível de Fermi, o nível de energia no qual a probabilidade de estar ocupado por um elétron é de  $\frac{1}{2}$ . Em semicondutores intrínsecos essa energia é localizada exatamente no meio da banda proibida de energia. Em semicondutores extrínsecos a dopagem modifica esse nível de energia, como será discutido a seguir.

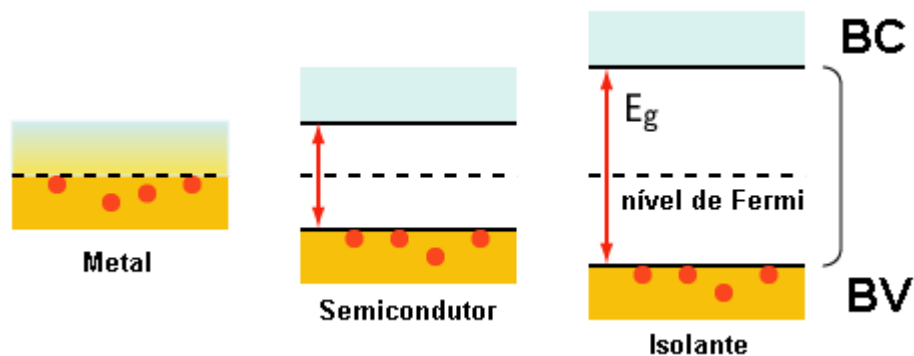


Figura 2.1 Esquema das bandas de valência (BV) e de condução (BC) para materiais metálicos, semicondutores e isolantes.

### 2.2.2 Semicondutores Extrínsecos

Semicondutores extrínsecos são aqueles nos quais as propriedades elétricas dependem da presença de elementos dopantes, que mesmo em quantidades pequenas podem introduzir elétrons ou buracos na estrutura eletrônica do material. Os átomos dopantes podem ter o papel de doadores ou receptores de elétrons dependendo de sua estrutura eletrônica e a do material a ser dopado. Semicondutores com concentração alta de elétrons são chamados semicondutores tipo n enquanto aqueles com alta concentração de buracos são chamados tipo p.

- Semicondutores tipo n

Os semicondutores que apresentam elétrons como portador de carga majoritário são chamados semicondutores tipo n. Em geral o excesso de

elétrons é devido a elementos de dopagem doadores de elétrons. Elementos do grupo IV A, como o silício, dopados com elementos V A, como o fósforo, são o exemplo clássico desse tipo de semicondutores. Quando um átomo de P ocupa o lugar de um átomo de Si na rede apenas quatro dos seus cinco elétrons de valência participam das ligações, o quinto elétron fica apenas levemente ligado ao P através de atração eletrostática. Cada um desses elétrons fracamente ligados ocupa um nível de energia localizado na banda proibida de energia, próximo ao nível inferior de energia da banda de condução, como esquematizado na figura 2.2 (a). A energia de ligação desses elétrons, correspondente à energia para excitá-lo para a banda de condução, é da ordem de 0,01 eV. No caso descrito acima não há criação de buracos na camada de valência, pois os elétrons excitados são provenientes dos átomos dopantes.

- Semicondutores tipo p

Quando um semicondutor apresenta buracos como portadores de carga majoritários ele é chamado semicondutor tipo p. Nesse tipo de semicondutor um nível de energia receptor de elétrons é criado na região da banda proibida de energia, pouco acima do nível de maior energia da banda de valência. Esse novo nível de energia é criado pela presença de átomos dopantes que em geral apresentam menos elétrons na banda de valência do que a matriz em que se encontram, como por exemplo, elementos do grupo III A (Boro, Gálio) dopando Silício. Elétrons podem ser excitados para o nível de energia receptor (dopante), deixando um buraco na banda de valência (matriz), como visto na figura 2.2 (b). Esse buraco é fracamente ligado ao átomo dopante e pode se movimentar pela banda de valência através de trocas de posições como os elétrons adjacentes. Nesse caso como os buracos são gerados pela presença de dopantes a sua concentração é muito maior que a concentração de elétrons livres [7-8].



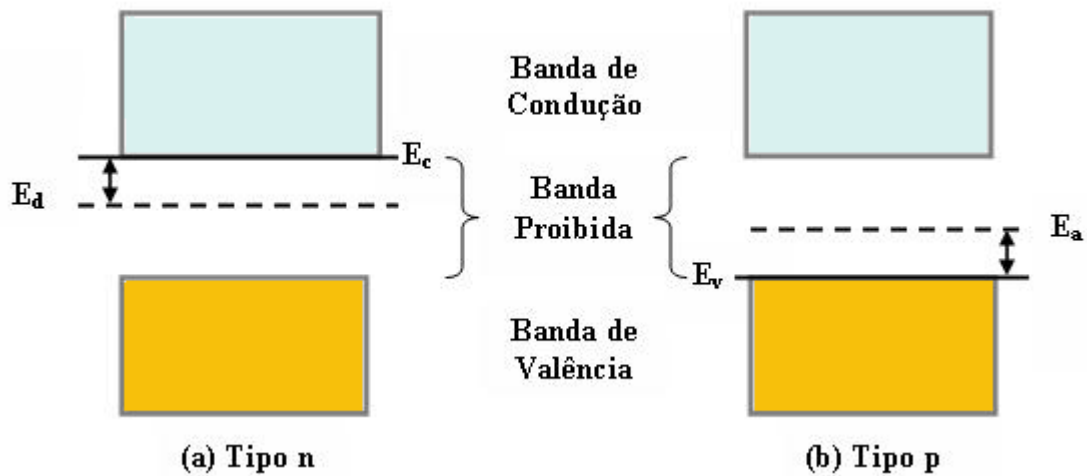


Figura 2.2 Esquema das bandas eletrônicas para semicondutores tipo n (a) e tipo p (b), sendo  $E_d$  o nível doador e  $E_a$  o nível receptor.

### 2.2.3 Hematita

A hematita, ou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , é um óxido com sistema cristalino hexagonal-R (escalonaédrica-hexagonal, Grupo espacial R3C) com  $a=5,0317$  e  $c=13,737$ , com coordenação 6. Pode apresentar coloração preta, metálica, marrom ou avermelhada, mas sempre apresenta traço avermelhado, daí o nome, derivado do grego “hemos”, ou seja, sangue. Sua dureza é de cerca de 6,5 na escala de Mohs sua densidade em torno de  $5,3 \text{ g/cm}^3$  [9].

A estrutura cristalina da hematita pode ser representada por duplas camadas de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  separadas por camadas de oxigênio, paralelas ao plano basal (001). Nas duplas camadas, os íons  $\text{Fe}^{+3}$  apresentam spins paralelos e opostos aos spins das duplas camadas vizinhas. Na figura 2.3 está representada a estrutura cristalina da hematita.

O movimento de elétrons pode ocorrer no interior de uma dupla camada através da mudança de valência  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ , no entanto o movimento de elétrons entre duas duplas camadas vizinhas é proibido devido ao spin (regra de Hund) [10]. Por esse motivo a hematita apresenta uma alta anisotropia em sua condutividade, chegando a ser até quatro ordens de grandeza maior no plano

basal (001), direção [110], do que nos planos ortogonais a ele. O movimento dos buracos, por outro lado, é também possível entre duplas camadas vizinhas através de uma mudança de valência  $\text{Fe}^{+2/+3}$ .

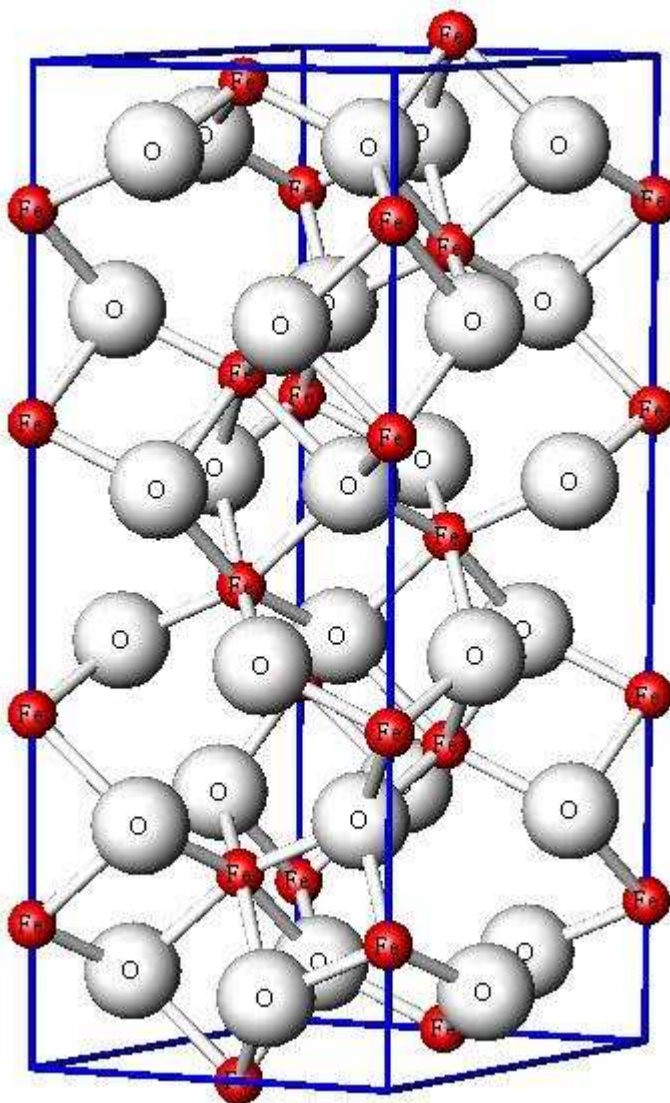


Figura 2.3 Estrutura cristalina da hematita.

O comportamento elétrico da hematita é o de um semicondutor intrínseco do tipo n e pode ser atribuído a um excesso de íons  $\text{Fe}^{+3}$  [11]. A banda de valência e a banda de condução são determinadas pelos íons  $\text{Fe}^{+3}$ , formadores de octaedros  $\text{FeO}_6$  do retículo cristalino do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A banda proibida de energia pode ter valores entre 1,9 e 2,3 eV [12-15], dependendo do

modo de preparação e cristalinidade. Devido a esses valores de bandas proibidas de energia, a hematita absorve grande parte do espectro de luz na região do visível, chegando a aproveitar 40% da luz solar [16], o que a torna um material com grande aplicação em sistemas fotovoltaicos. Porém sua banda de condução se encontra em um nível de energia abaixo do potencial reversível de hidrogênio, assim, para o processo completo de fotooxidação e formação de gás hidrogênio há a necessidade de um potencial externo. A baixa condutividade e as altas taxas de recombinação entre elétrons e buracos são outros fatores que limitam seu uso. A ação de dopantes pode modificar o comportamento elétrico da hematita, acentuando o comportamento de semicondutor tipo n ou mesmo o modificando para um comportamento do tipo p. Além do *gap* adequado, a hematita ainda apresenta alta estabilidade química em meios aquosos, abundância e baixo custo, o que a torna um material promissor para sistemas fotovoltaicos para fotólise da água.

### 2.3 Interface semicondutor-eletrólito

Numa situação ideal, para que duas fases estejam em equilíbrio seus potenciais eletroquímicos devem ser iguais. O potencial eletroquímico de um eletrólito depende do par redox presente na solução e o potencial do semicondutor determinado pelo nível de Fermi. Como citado anteriormente, o nível de Fermi é o nível de energia no qual a probabilidade de ocupação por um elétron é de  $\frac{1}{2}$ . Em semicondutores intrínsecos esse nível de energia se localiza exatamente no meio da banda proibida de *gap*. Elementos de dopagem podem deslocar o nível de Fermi através de mudanças na estrutura eletrônica do semicondutor. Em semicondutores tipo n o nível de Fermi é deslocado para um nível de mais alta energia e próximo a banda de condução enquanto nos semicondutores tipo p é deslocado para um nível menos energético e próximo a banda de valência. Ainda, o nível de Fermi pode ser deslocado com a aplicação de potenciais externos. Quando os potenciais eletroquímicos do eletrólito e do eletrodo semicondutor não estão em um mesmo nível há um

movimento de cargas entre os dois para que então o equilíbrio seja alcançado. O movimento das cargas cria na região superficial do eletrodo um carregamento espacial, que pode ter de 0,1 até centenas de nanômetros, e conseqüentemente um campo elétrico associado.

Em semicondutores do tipo n, o nível de Fermi em geral é mais alto que o potencial do par redox da solução, o que causa a migração de elétrons do eletrodo para o eletrólito. A região superficial do eletrodo passa a ter um carregamento positivo e as bandas de energia sofrem uma curvatura para cima, figura 2.4 (a). Essa região de carregamento pode ser também chamada de região de depleção, pois há a diminuição da concentração dos portadores de carga majoritários. Para semicondutores do tipo p o nível de Fermi é normalmente mais baixo que o potencial do par redox e ocorre o efeito contrário ao dos semicondutores tipo n, ou seja, elétrons migram do eletrólito para o eletrodo, e a região de depleção é carregada negativamente, curvando as bandas para baixo figura 2.3 (b).

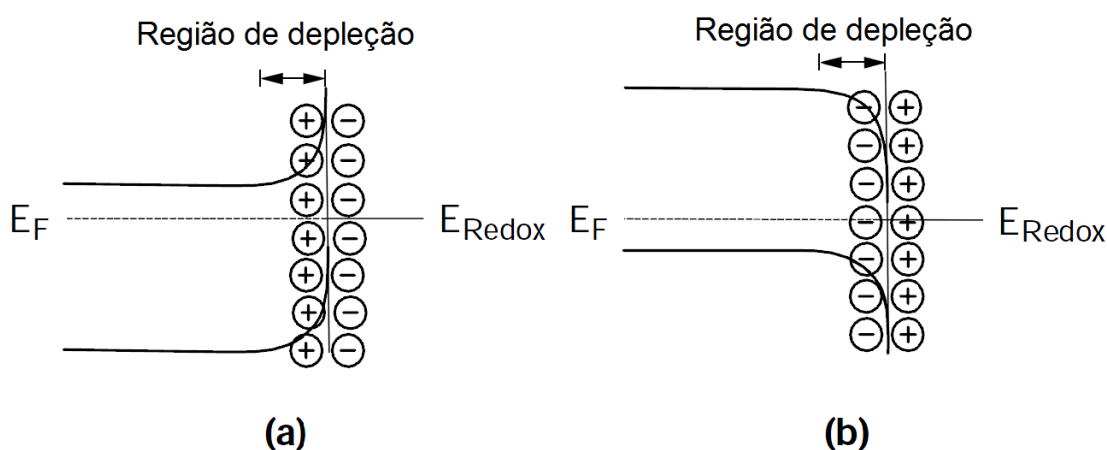


Figura 2.4 Regiões de depleção na interface semicondutor-eletrólito para semicondutores tipo n (a) e tipo p (b).

O nível de Fermi e as bandas eletrônicas podem ser deslocados também pela aplicação de potenciais externo, esse deslocamento ocorre somente no interior do semicondutor, longe da região depleção e os níveis de energia na superfície não são afetados pelo potencial. No entanto a magnitude e direção

da curvatura das bandas na região superficial variam com a aplicação de potencial. Existem três casos de potencial aplicado que devem ser considerados. No primeiro caso o potencial externo aplicado é tal que o nível de Fermi é igualado ao potencial do par redox do eletrólito, ou seja, não há migração de cargas entre o eletrodo e o eletrólito e, portanto, as bandas não sofrem curvatura, figura 2.5 (a). Esse potencial é chamado de potencial de *flatband*,  $E_{fb}$ .

O segundo caso é caracterizado pela aplicação de um potencial positivo em relação ao potencial de *flatband*. Quando isso ocorre em um semiconductor tipo n há a formação da camada de depleção devido ao acúmulo de cargas positivas na superfície do eletrodo e as bandas eletrônicas são curvadas para cima. Já em um semiconductor do tipo p a camada superficial carregada com cargas positivas é chamada camada de acúmulo, uma vez que os buracos são os portadores de carga majoritários. O esquema das bandas eletrônicas desse caso é ilustrado na figura 2.5 (b).

Quando o potencial externo aplicado é negativo em relação ao potencial de *flatband*, terceiro caso, há um acúmulo de cargas negativas na superfície do semiconductor, o que faz com que as bandas eletrônicas se curvem para baixo nessa região. Em semicondutores tipo n essa camada é chamada de camada de acúmulo, enquanto nos tipo p é chamada camada depleção, como demonstrado na figura 2.5 (c).

Na prática, quando há a formação de uma camada de acúmulo de cargas o semiconductor passa a se comportar como um metal, pois há excesso de portadores disponíveis para transferência de cargas na região de superfície do eletrodo. Por outro lado, quando há a ocorrência de uma camada depleção a transferência de cargas é baixa ou simplesmente não ocorre, pois há poucos portadores disponíveis.

A camada depleção pode apresentar uma importante função quando o semiconductor é utilizado como um fotoeletrodo. Se o semiconductor é exposto a uma radiação eletromagnética com energia suficiente, isto é, maior que a energia de gap do material, elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos em seu lugar. Se tal fato ocorre

do interior do semiconductor há grandes chances de que haja um processo de recombinação e os dois portadores de cargas se anulem, podendo gerar calor.

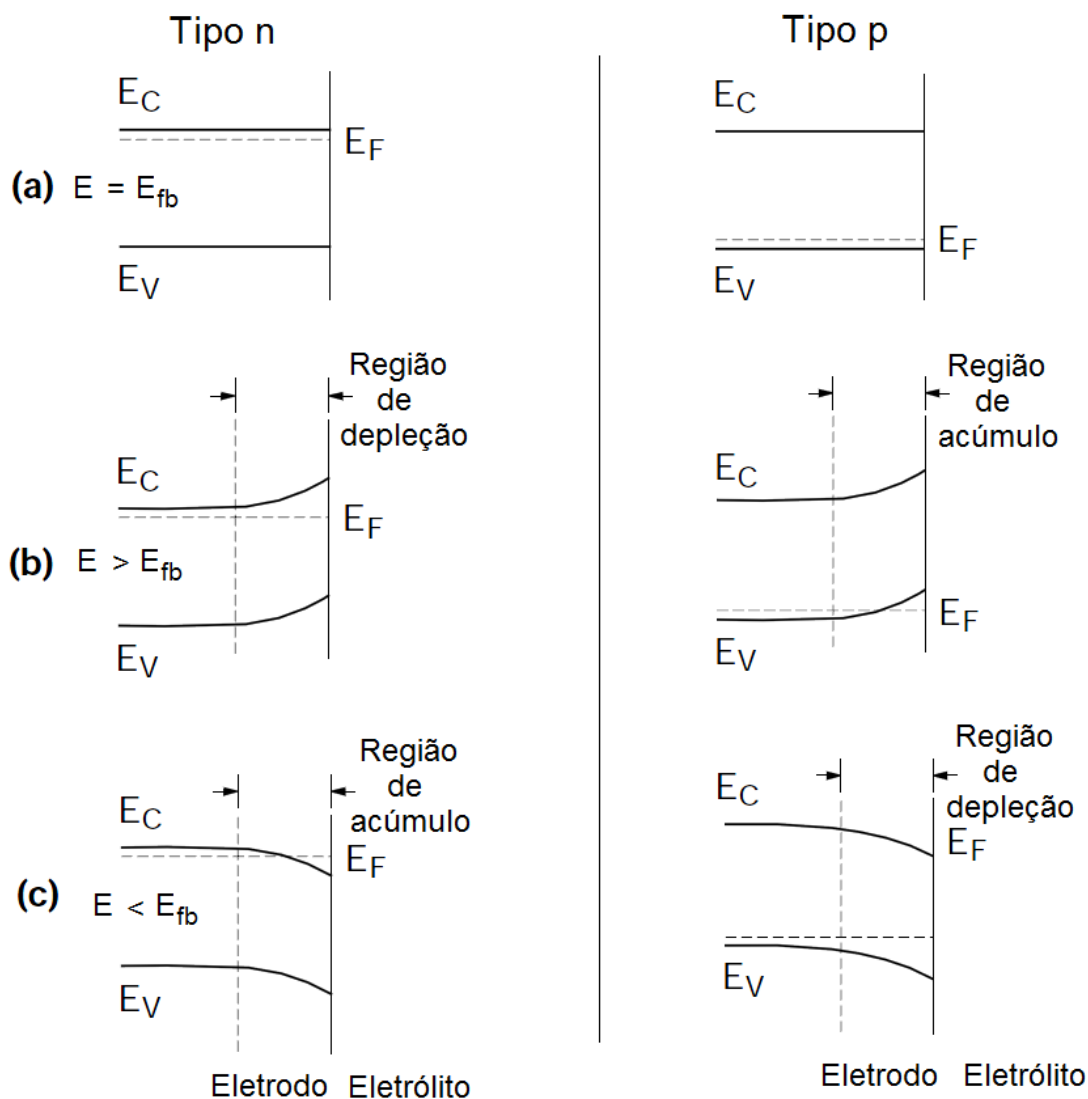


Figura 2.5 Efeitos da aplicação de potenciais nas bandas eletrônicas na região de interface semicondutor-eletrólito.

Caso o processo de excitação dos elétrons ocorra na região de depleção, o campo elétrico característico dessa região causa a separação das duas cargas. No caso de um semiconductor tipo n os elétrons se movem para o interior do semiconductor enquanto os buracos se movem para sua superfície. Os buracos são espécies de alta energia que conseguem extrair elétrons da solução eletrolítica, e devido a esse fato o semiconductor tipo n nesse caso pode ser

chamado de fotoanodo. De maneira análoga, um semiconductor tipo p pode ser chamado fotocátodo, pois doa elétrons para a solução eletrolítica. Na figura 2.6 o comportamento ideal de um semiconductor tipo n sobre radiação luminosa (b) e no escuro (a) é esquematizado. Na vizinhança do potencial de *flatband* não há corrente em nenhum dos casos (escuro e luz), pois não há campo elétrico para separar portadores de cargas. Em potenciais negativos em relação ao de *flatband* há a formação da camada de acúmulo e o eletrodo apresenta comportamento de um cátodo, tanto sobre luz quanto no escuro. Para potenciais positivos em relação ao de *flatband* ocorre a formação da camada depleção e sobre luz há o surgimento de uma fotocorrente devido a separação de cargas na camada depleção, no entanto no escuro não há corrente.

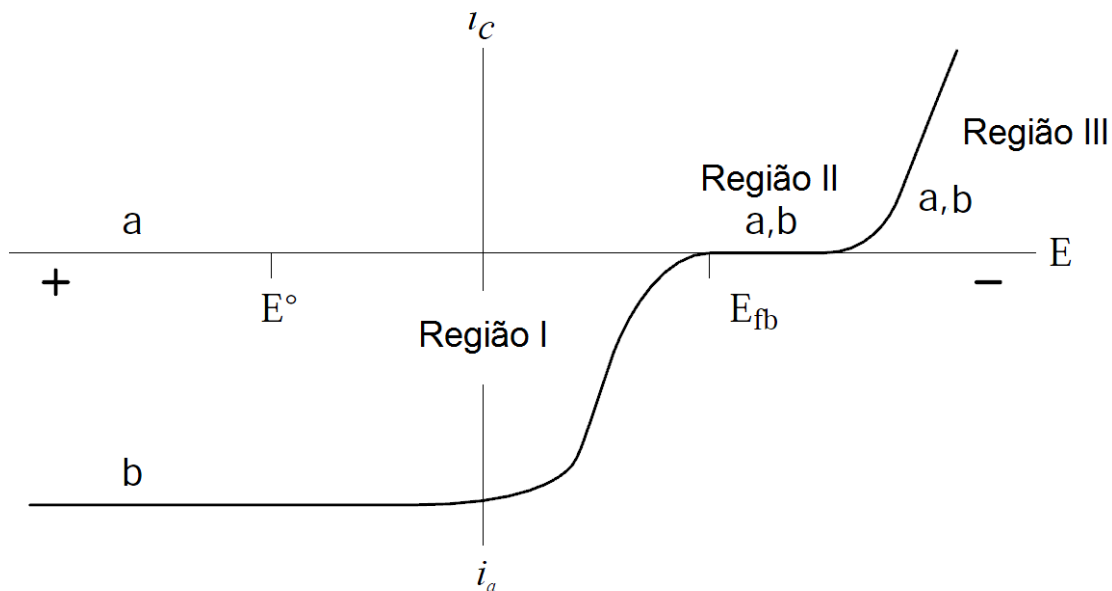


Figura 2.6 Comportamento ideal de um semiconductor tipo n no escuro (a) e sobre iluminação (b).

As informações apresentadas nesse item, 2.3, foram retiradas das referências [17] e [18].

## 2.4 Fotooxidação da água e a geração de Hidrogênio

A geração de hidrogênio por meios fotoeletroquímicos é baseada na quebra da molécula da água através de energia solar em um fotoeletrodo semiconductor [19]. Os primeiros estudos nessa área foram feitos por Fujishima e Honda [20] usando um monocristal de  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo como fotoanodo e platina como catodo em um célula eletroquímica, como esquematizado na figura 2.7. Nesses estudos foi mostrado que era possível promover a quebra da molécula da água com auxílio de luz, formando  $\text{O}_2$  no fotoanodo. Ainda em 1975 Wrighton et al., trabalhando em condições experimentais semelhantes, comprovou que de fato  $\text{H}_2$  era formado no catodo de platina [21] e em 1977 os primeiros resultados dos efeitos fotocatalíticos de  $\text{TiO}_2$  em forma pó foram publicados [22]. No início da década de 80 Kawai e Sakata [23] provaram os efeitos fotocatalíticos através da decomposição de  $\text{D}_2\text{O}$ , derrubando a teoria proposta por Van Damme e Hall, de que o  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  observados nos experimentos eram provenientes de grupos OH da superfície [24].

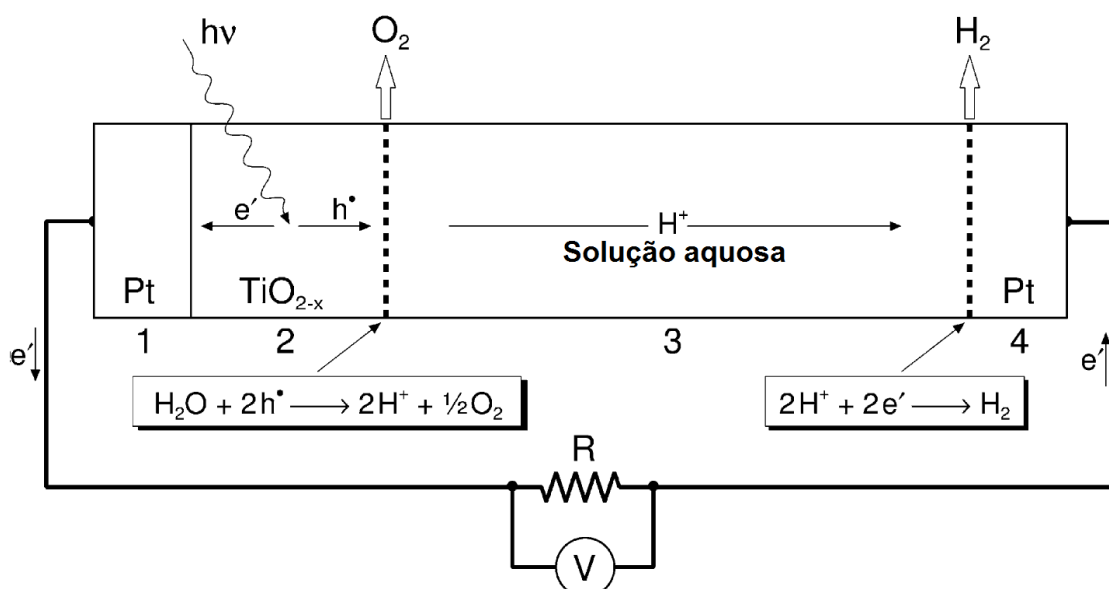
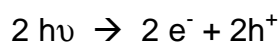


Figura 2.7 Esquema de fotooxidação da água em fotoanodo de  $\text{TiO}_2$ .

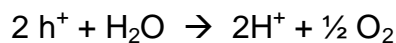


Nos últimos 30 anos inúmeros trabalhos foram desenvolvidos por autores importantes visando a melhora da eficiência fotoelétrica do TiO<sub>2</sub> e desenvolvimento de outros materiais para o uso na fotólise da água. Hoje se conhece mais de 130 materiais que podem ser utilizados para esse fim [25-26]. Osterloh [25] produziu uma lista bastante completa desses materiais, detalhes sobre suas condições de funcionamento, reações envolvidas e suas respectivas referências.

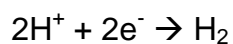
A figura 2.8 esquematiza o funcionamento de uma célula fotoeletroquímica para produção de hidrogênio. O fotoanodo é um semiconductor do tipo n com uma energia de *gap*  $E_g$  que quando exposto a energia luminosa com  $h\nu > E_g$  tem seus elétrons excitados da banda de valência para a banda de condução e com isso a formação de um de par elétron-buraco:



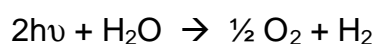
O contato entre o fotoanodo e o eletrólito aquoso gera uma região de depleção que causa a separação dos dois portadores de cargas fotogerados. O buraco migra para a região superficial do fotoanodo e reage com a água formando O<sub>2</sub> gasoso e íons H<sup>+</sup>:



O elétron é conduzido na direção contrária do buraco, capturado por um circuito externo e levado até ao catodo, em geral metálico. Os íons formados na quebra da molécula da água também migram pelo eletrólito em direção ao catodo, onde reagem com os elétrons fotogerados e formam H<sub>2</sub> gasoso:



Assim, a reação global da quebra da molécula da água e formação de gás hidrogênio é a seguinte:



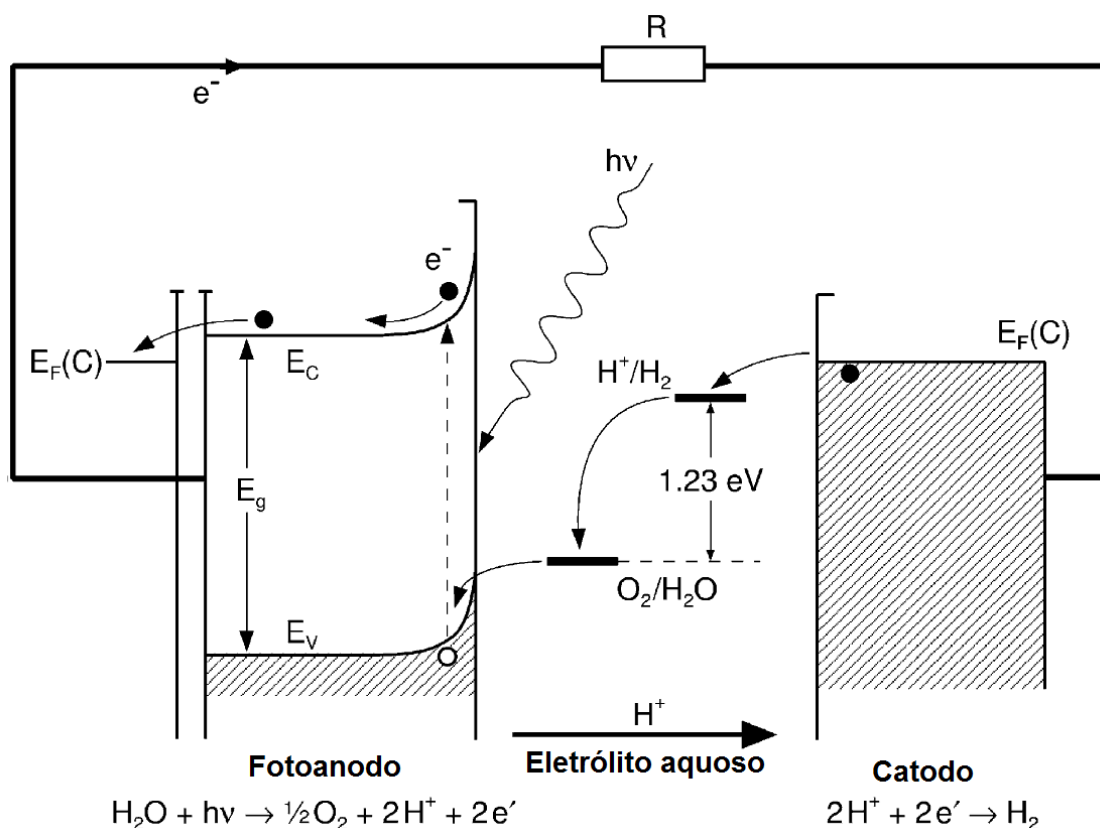


Figura 2.8 Princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica para produção de hidrogênio

O semiconductor ideal para o fotoanodo [27] deve apresentar banda de condução com potencial mais negativo que o potencial do par redox  $H^+/H_2$  e banda de valência com potencial mais positivo do que o potencial de evolução do  $O_2$ , como ilustrado na figura 2.9. Com essas características um semiconductor promoveria a fotólise da água e a formação de  $H_2$  espontaneamente na presença de luz, como é o caso do  $TiO_2$ , com  $E_g = 3,1$  eV. No entanto, com esse valor de  $E_g$  o  $TiO_2$  absorve somente no comprimento de onda do UV, que corresponde a apenas cerca de 5% da energia total do espectro solar. Desse modo, um semiconductor adequado para fotoanodo deve ter também um valor  $E_g$  tal que permita a absorção de grande parte do espectro solar, algo em torno de 2 eV.

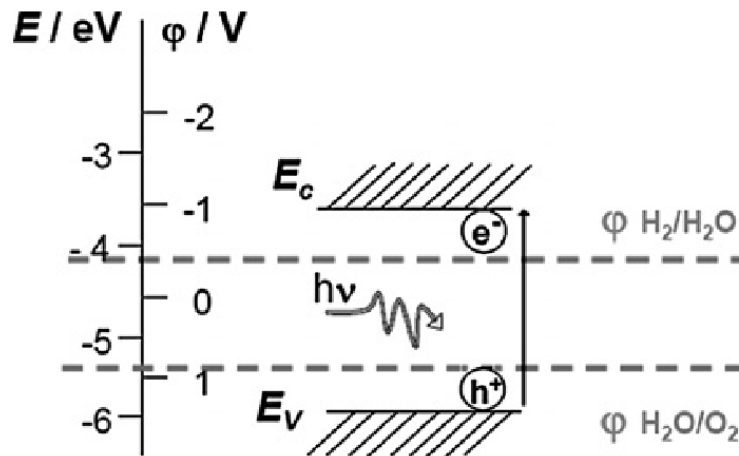


Figura 2.9 Posições das bandas eletrônicas de um semicondutor ideal para uso como fotoanodo de fotooxidação.

A hematita apresenta energia de gap entre 1,9 e 2,3 eV, considerando esse fator isoladamente seria um material ideal para a função de fotoanodo numa célula fotoeletroquímica, apresentando um eficiência teórica de 12,9% para a fotólise da água [28]. Porém, o potencial de sua banda de condução é mais positivo que o potencial de evolução do  $H_2$ , o que torna necessária a aplicação de um potencial externo para que haja de fato a formação de  $H_2$ . Esse potencial pode ser conseguido, por exemplo, através de outro dispositivo fotovoltaico, como nas células tipo *tandem* propostas por Grätzel [29]. Nos experimentos laboratoriais o potencial necessário é fornecido por um potenciostato. Na figura 2.10 estão representadas as posições das bandas eletrônicas de vários semicondutores em contato com eletrólito aquoso e pH 1, no lado esquerdo está a escala de energia em referência a um eletrodo normal de hidrogênio (NHE) e ao vácuo e no lado direito estão os potenciais de vários pares redox.

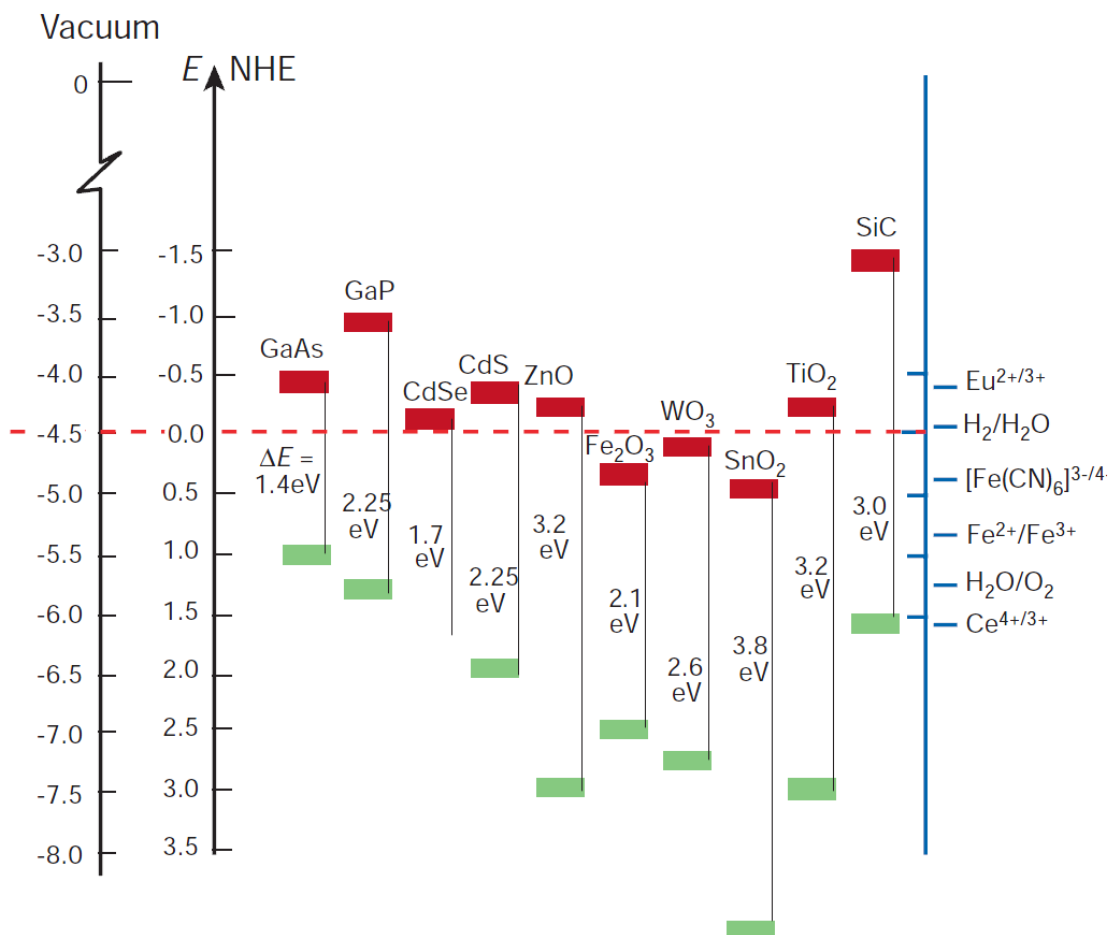


Figura 2.10 Posições das bandas eletrônicas de vários semicondutores em relação ao potencial de pares redox.

## 2.5 Filmes Finos

Filmes finos são materiais formados por uma ou mais camadas com espessura inferior a 1 micrômetro depositadas sobre um substrato escolhido de acordo com o tipo de aplicação do material. Semicondutores eletrônicos, dispositivos fotovoltaicos, sensores e *coatings* ópticos são as principais aplicações de filmes finos atualmente. As propriedades dos filmes finos, ópticas, eletrônicas, fotovoltaicas entre outras, são fortemente dependentes do seu tipo de estrutura e há uma busca crescente pelo desenvolvimento de filmes formados por nanoestruturas como tubos, fios, bastões, poros, e outras, com

melhores ou novas propriedades para aplicação em áreas de tecnologia de ponta. A obtenção dessas nanoestruturas depende, por sua vez, do método de deposição utilizado para a produção do filme [30].

### 2.5.1 Métodos de deposição

Os métodos eficientes de deposição de filmes finos devem apresentar alta taxa de deposição, reprodutibilidade, e alta homogeneidade morfológica e estequiométrica. Os métodos de deposição podem ser divididos em dois grupos principais: métodos físicos e métodos químicos [31].

Os métodos físicos em geral dependem de um processo de evaporação térmica ou por bombardeio de partículas e formam filmes com alto grau de pureza e sem uso de solventes. A taxa de deposição é bem controlada, especialmente para materiais com poucos componentes, e permite um controle fino da espessura do filme, além da possibilidade de crescimento epitaxial. Entre as desvantagens desses métodos estão a dificuldade em obter filmes de óxidos complexos com alta homogeneidade estequiométrica, necessidade de tratamentos térmicos a altas temperaturas para cristalização dos filmes e o alto investimento em equipamentos e em manutenção [32]. Os métodos físicos mais comuns estão o *sputtering* [33], abrasão a laser [34], deposição por laser pulsado [35], evaporação assistida por feixe de elétrons e resistência e epitaxia por feixe molecular [36]. O método de *sputtering*, descarga luminosa ou feixe de íons, é um dos mais usados e diversos autores o tem utilizado para fabricação de materiais como  $\text{NiO}_x$  [37],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [38],  $\text{SnO}_2$  [39], ITO [40] (óxido de estranho e índio), entre outros [41].

O outro grupo, o de métodos químicos, apresenta altas taxas de deposição, alto controle da estequiometria mesmo em óxidos complexos, deposição sobre grandes áreas e baixo custo com equipamentos e manutenção. Entre as técnicas de deposição química as mais utilizadas são: decomposição de organometálicos, métodos sol-gel, entre eles Pechini, métodos de deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD),

entre elas deposição química de organometálicos, MOCVD, deposição química em baixa pressão, LPCVD e deposição química em pressão atmosférica, APCVD.

### 2.5.2 Cristalização de filmes finos

O modo como a cristalização de um filme ocorre depende do método utilizado na deposição, tipo de substrato e de material, e dos parâmetros de processamento e de tratamento térmico. Dependendo do tipo cristalização os filmes podem ser de três tipos: filmes de crescimento aleatório ou sem orientação preferencial, filmes texturizados e filmes epitaxiais [32].

Os filmes sem orientação preferencial apresentam estrutura equivalente a um pó, ou seja, cada cristal com uma orientação diferente e aleatória. São filmes que podem ocorrer com óxidos simples ou complexos e em qualquer tipo de substrato. Já os filme com orientação preferencial em geral são de materiais em que há o crescimento em direções preferenciais devido à alta anisotropia cristalina ou a presença de agentes dopantes que agem de maneira diferenciada em cada plano cristalino. A orientação cristalográfica do substrato também pode induzir o crescimento orientado dos filmes.

Os filmes epitaxiais são filmes cuja estrutura cristalina prolonga-se daquela do substrato sem que haja praticamente nenhuma descontinuidade interfacial. Esse caso é fortemente dependente do substrato e ocorre somente em substratos monocristalinos.

### 2.5.3 Método de Polimerização de Complexos

O método de polimerização de complexos (MPC) é uma técnica química derivada dos processos de sol-gel [42] e baseada no método de precursores poliméricos (MPP). Pechini [43] desenvolveu a técnica de MPP em 1967 visando facilitar a síntese de óxidos complexos e homogêneos, como titanatos e niobatos de metais alcalinos terrosos. O método consiste na dissolução de

sais metálicos e um ácido carboxílico em um poliálcool. Em seguida duas reações ocorrem simultaneamente, a complexação dos cátions metálicos pelo ácido carboxílico e sua a poliesterificação com o poliálcool, como mostrado na figura 2.11 [44]:

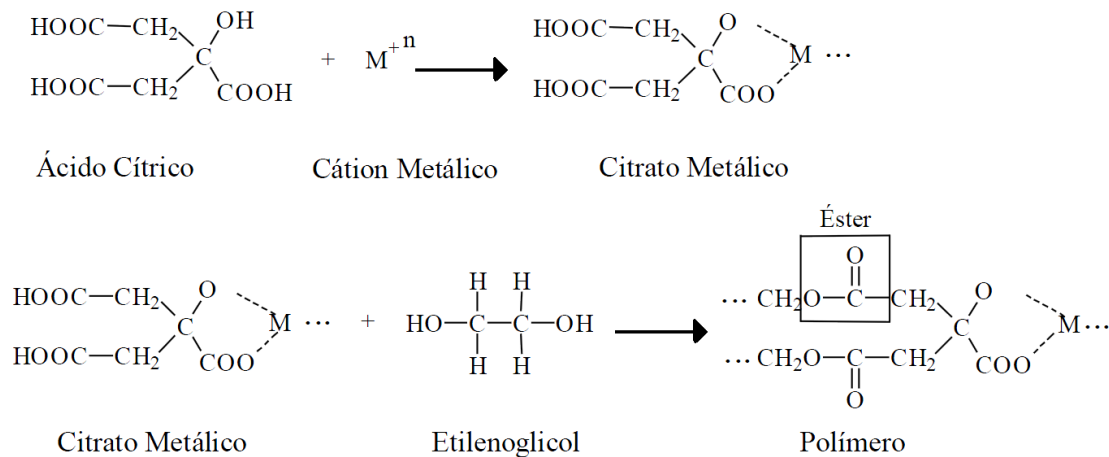


Figura 2.11 Complexação de cátions metálicos e poliesterificação no MPC.

Nesse processo de polimerização os cátions metálicos são distribuídos homoganeamente pela resina formada, mantendo a estequiométrica desejada em todo o volume da matriz polimérica. Para alguns sais metálicos esse método pode apresentar segregação de fase devido à baixa solubilidade do sal no poliálcool ou a problemas na dinâmica das reações de polimerização e complexação. Na fase final do método a resina polimérica é levada a tratamento térmico para que solventes e compostos orgânicos sejam eliminados e ocorra a formação dos óxidos desejados. No caso de produção de filmes a partir dessas resinas a etapa de tratamento térmico deve receber atenção especial. Altas taxas de aquecimento em geral causam trincas nos filmes devido ao stress térmico e a evaporação demasiadamente rápida de solventes.

Os problemas relacionados à solubilidade de alguns sais metálicos conduziram o desenvolvimento de modificações no preparo das resinas e a criação do método de polimerização de complexos. Nesse método o ácido carboxílico primeiramente é solubilizado em um solvente adequado, como por

exemplo, água ou um álcool. Em seguida os sais metálicos são adicionados à solução e há a quelação dos cátions metálicos pelo ácido formando complexos metálicos. Somente então há a mistura do poliálcool com a solução para que ocorra a reação de poliesterificação com os complexos metálicos. Ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) são, respectivamente, o ácido carboxílico e poliálcool mais usados no método, pois os complexos metálicos formados com AC são estabilizados pelo EG devido aos grupos funcionais de hidroxila alcoólica que apresentam afinidades para a complexação de íons metálicos. AC e EG ainda possibilitam que ocorram sucessivas reações de esterificação, pois a molécula de AC contém três grupos carboxilas e a molécula de EG contém dois grupos hidroxila [32].

Além de resolver o problema de solubilidade de sais metálicos, o MPC promove a separação entre as reações de complexação e polimerização, o que aumenta a homogeneidade das soluções e evita a formação de fases indesejadas. Outra vantagem é o grande número de cátions metálicos que formam soluções estáveis de complexos com AC, facilitando o controle do processo e reduzindo a precipitação durante a fase de polimerização, comum em processos sol-gel.

A concentração de cátions metálicos, viscosidade e tensão superficial são algumas das características da resina que podem ser controladas durante sua síntese e são de grande importância para as propriedades físico-químicas e estruturais de filmes [45-46] ou pós produzidos [47-49] a partir desse método. O tratamento térmico também é outro parâmetro de importância para essas propriedades. O método de polimerização tem sido amplamente utilizado e estudado devido a seu baixo custo, homogeneidade, facilidade de aplicação em substratos com grandes áreas, além de, em diversos casos, produzir materiais com propriedades melhores do que outros métodos de síntese. Exemplos e referências de materiais produzidos por esse método de síntese em conjunto com deposição por *spin-coating* estão no item seguinte.

#### 2.5.4 Deposição de filmes por *spin-coating*



A técnica de deposição de resina polimérica por *spin-coating* apresenta características importantes para produção de filmes finos, como alta taxa de deposição, homogeneidade em espessura e estequiometria para áreas de tamanho razoável, obtenção de nanoestrutura e baixo custo. A técnica é simples e depende de equipamentos de baixo custo, basicamente um *spincoater*, que é, grosso modo, um motor elétrico com sistema de vácuo e controle de rotação e tempo, e um forno convencional para tratamento térmico dos filmes.

O processo de *spin-coating* pode ser dividido em quatro estágios [50], como mostrado na figura 2.12:

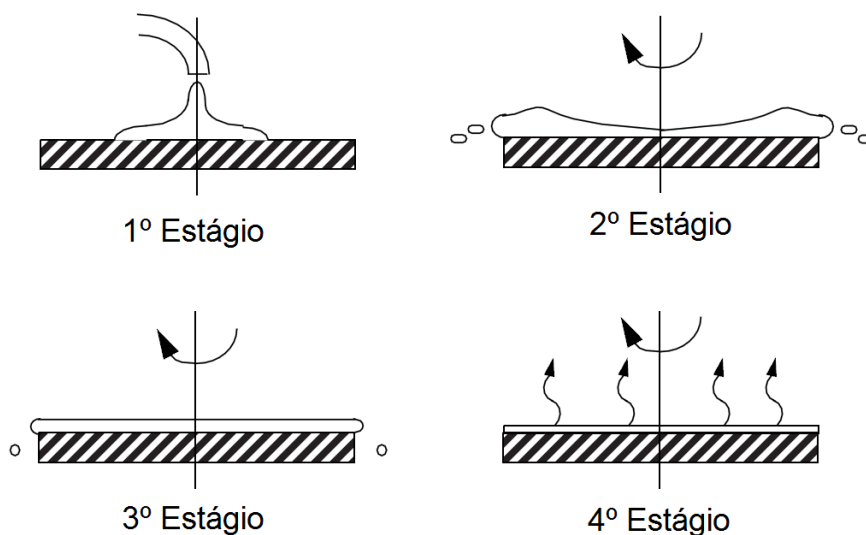


Figura 2.12 Estágio do processo de *spin-coating*.

O primeiro estágio é a deposição de uma pequena quantidade de resina sobre o substrato, que pode estar parado ou em baixa rotação. A resina deve ser depositada preferencialmente no centro do substrato para maior homogeneidade do filme. A aceleração do substrato até a velocidade final de rotação é o segundo estágio do processo, a força centrífuga cria uma onda e a resina flui do centro para as extremidades do substrato produzindo uma

camada uniforme. No terceiro estágio a rotação é feita em geral entre 2000 e 8000 RPMs durante alguns segundos (10-60 segs). O excesso de resina escoo para fora do substrato e a camada de resina perde solvente e se afina até que a viscosidade seja alta o bastante para cessar o escoamento. A partir desse momento se configura o quarto estágio, a evaporação de solvente para o ambiente se torna a principal causa do afinamento do filme, uma vez que a viscosidade impede o escoamento da resina. A alta rotação cria zonas de turbulência e diferentes comportamentos de fluxo da resina sobre o substrato e também do ar acima do substrato, o que faz necessário um estudo dos solventes (viscosidade, tensão superficial) e da rotina (rotação, aceleração, tempo) ideais pra cada caso para que um filme homogêneo seja obtido.

Uma das principais vantagens do método *spin-coating* é a independência entre as variáveis de processamento, ou seja, mudanças em apenas um dos parâmetros, como velocidade de rotação, tempo ou viscosidade da resina, geram mudanças na espessura e em alguns casos na estrutura do filme. Essa característica permite o controle mais preciso do processo e a possibilidade de se obter uma grande gama de morfologias a partir da mesma resina. A figura 2.13 apresenta curvas típicas da variação de espessura do filme em relação à variação da velocidade e tempo de rotação.

A principal desvantagem do método é o baixíssimo aproveitamento de material, em média apenas entre 2 e 5% da resina depositada sobre o substrato no início do processo se transforma efetivamente em filme. O restante da resina é perdido durante o processo de rotação. Outra desvantagem do método está na perda de homogeneidade para substratos muito grandes devido a variações no escoamento da resina e nas taxas de evaporação. O uso de altas rotações, resinas com partículas ou bolhas de ar, substratos sujos, e mesmo a deposição incorreta ou insuficiente de resina sobre o substrato, são as principais causas de defeitos no filme de *spin-coating*. A geometria do substrato também pode afetar a formação dos filmes, substratos circulares são os mais indicados para maior homogeneidade, e os substratos retangulares apresentam problemas de espessura em seus vértices.

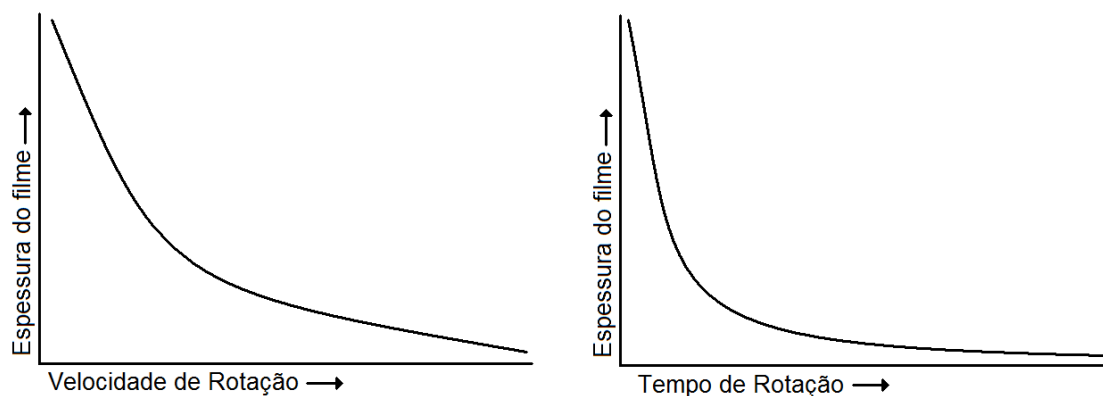


Figura 2.13 Curvas típicas da variação de espessura do filme em função da velocidade e tempo de rotação.

Nos últimos anos a combinação do método de polimerização de complexos e da técnica de deposição por *spin-coating* tem sido usada para a obtenção ampla variedade de filmes de óxidos metálicos, como por exemplo PZT [51], BaTiO<sub>3</sub> [52], SrTiO<sub>3</sub> [53], SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [54], LiNbO<sub>3</sub> [55], LaNiO<sub>3</sub> [56-57] e PbBaTiO<sub>3</sub> [58]. Em todos esses casos foram obtidos filmes estequiométricos e com propriedades estruturais e elétricas tão boas ou melhores que as conseguidas por outras rotas de síntese.

## 2.6 Recentes Avanços em Fotoanodos de Hematita

Os primeiros estudos em hematita para fotólise foram realizados por Hardee e Bard em 1976 através da produção de filmes pelo método CVD (*chemical vapor deposition*) em substratos de titânio e platina. Nas últimas três décadas vários pesquisadores realizaram estudos sobre diferentes métodos de obtenção de hematita para fotólise, como Kennedy (sinterização de pastilhas [59]), Redon (*sputtering* [60]), Curran (termo-oxidação [61]), Miyake (sol-gel [62]), Vayssieres (hidrotermal [63]), entre outros.

Nos últimos anos os maiores avanços no desenvolvimento de filmes de hematita visando fotocatalise, e mais especificamente a fotólise da água para

produção de hidrogênio, têm sido alcançados principalmente pelo desenvolvimento de filmes com nanoestruturas funcionais que visam melhorar os processos fotoeletroquímicos. A marca de maior densidade de fotocorrente obtida a partir de filmes de hematita dopados com Si pertence à Grätzel, em trabalho publicado em 2006 [1]. Naquele trabalho os filmes foram produzidos pelo método APCVD (*atmospheric pressure chemical vapor deposition*) usando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e TEOS como precursores de ferro e silício e deposição foi feita sobre substrato de FTO. O filme, com cerca de 500 nm de espessura, apresentou estrutura formada por dendritas com tamanho variando entre 10 e 20 nm na superfície, figura 2.14. A difração de raios-x provou que houve apenas formação da fase hematita e que o filme apresentou orientação preferencial de planos (001) perpendicularmente ao substrato. A densidade de fotocorrente foi medida sobre radiação padrão (simulador solar com filtro Am 1.5 e  $1000\text{W}/\text{m}^2$ ) e em eletrólito de NaOH a 1 M. A  $1,23 V_{\text{RHE}}$  a densidade de fotocorrente obtida foi de  $2,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , a maior alcançada até então para esse tipo de material. Esse valor foi conseguido devido a estrutura de nanodendritas, que diminuiu a distância percorrida pelos buracos fotogerados até o eletrólito. Vale ressaltar que uma camada fina de  $\text{SiO}_2$  amorfo foi depositada entre o FTO e a hematita e que outra monocamada de cobalto depositada na superfície do filme.

Recentemente em outro trabalho desenvolvido por Grätzel foi mostrado o efeito da superfície do substrato sobre as propriedades estruturais e fotoeletroquímicas de filmes ultrafinos de hematita [64]. O desempenho de filmes com 12.5 nm de espessura foi significativamente melhorada pela deposição de uma monocamada de  $\text{SiO}_x$  sobre substrato de FTO antes da deposição do filme de hematita por APCVD. Essa camada modificou o mecanismo de nucleação e crescimento dos filmes, aumentando sua cristalinidade, reduzindo a recombinação elétron-buraco e ainda diminuindo os efeitos da nuvem eletrônica do FTO, fator crítico em filmes ultrafinos. Sobre condições padrões de radiação e a  $1,5 V_{\text{RHE}}$  os filmes depositados em substratos tratados com  $\text{SiO}_x$  apresentaram densidade de fotocorrente de  $0,63\text{mA}/\text{cm}^2$ , maior valor obtido para filmes ultrafinos. Os filmes depositados sobre FTO sem tratamento obtiveram fotocorrentes praticamente nulas

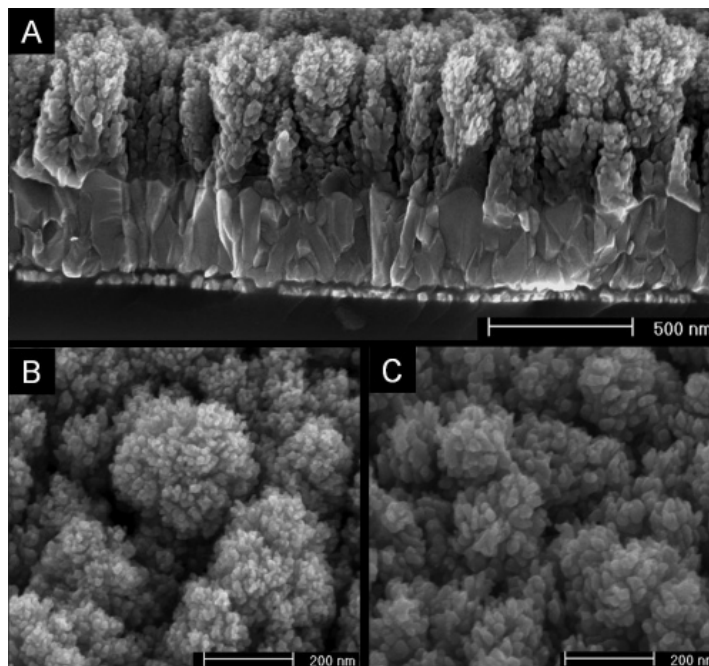


Figura 2.14 Filme de hematita com estrutura dendrítica. A – visão da secção transversal, B- visão da superfície, C – visão inclinada da superfície [1].

.Ainda usando o método APCVD, Grätzel, Sivula e Formal desenvolveram um fotoanodo baseado em duas camadas funcionais. A primeira servindo como molde, ou suporte, para a segunda, que tem a função de absorver luz e gerar pares elétron-buraco. Em trabalho publicado em 2009, a camada de suporte foi um filme fino de  $\text{WO}_3$  nanoestruturado com alta rugosidade e depositado através de APCVD em substrato de FTO [65]. Em seguida uma camada de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopado com silício foi depositada sobre o  $\text{WO}_3$ , também por APCVD e com variação no tempo de deposição. Nesse sistema os elétrons foto gerados migram através da hematita, passando para a camada de  $\text{WO}_3$  e depois são recolhidos no substrato condutor de FTO, enquanto os buracos, gerados na hematita apenas, seguem para a superfície do filme na interface com o eletrólito. Com essa configuração uma maior quantidade de hematita pode ser fotoativada e estar em contato com o eletrólito. A fotocorrente obtida por esses filmes foi de  $1,7 \text{ mA/cm}_2$ , 20% maior em relação a filmes com a mesma quantidade de hematita, mas depositados sem a camada suporte de  $\text{WO}_3$ .

Sivula em conjunto com outros autores, incluindo Grätzel, recentemente publicou o desenvolvimento do primeiro fotoanodo de hematita mesoporosa obtida através da deposição de uma solução coloidal [2]. A solução coloidal foi preparada através da dispersão de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidas através da decomposição térmica de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Após ajustes de viscosidade, concentração e estabilidade, a solução foi espalhada pelo substrato de FTO com uma lâmina (*Doctor Blading* ou *Tape Casting*) e depois de seca foi levada a tratamento térmico. O aumento na temperatura de tratamento térmico resultou em um aumento no tamanho de grão da estrutura, e os filmes com o maior tamanho de grão foram os que apresentaram maior densidade de fotocorrente (experimento padrão),  $0,56 \text{ mA/cm}^2$  a  $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$ . O filme apresentou morfologia mesoporosa, como pode ser verificado na figura 2.15.

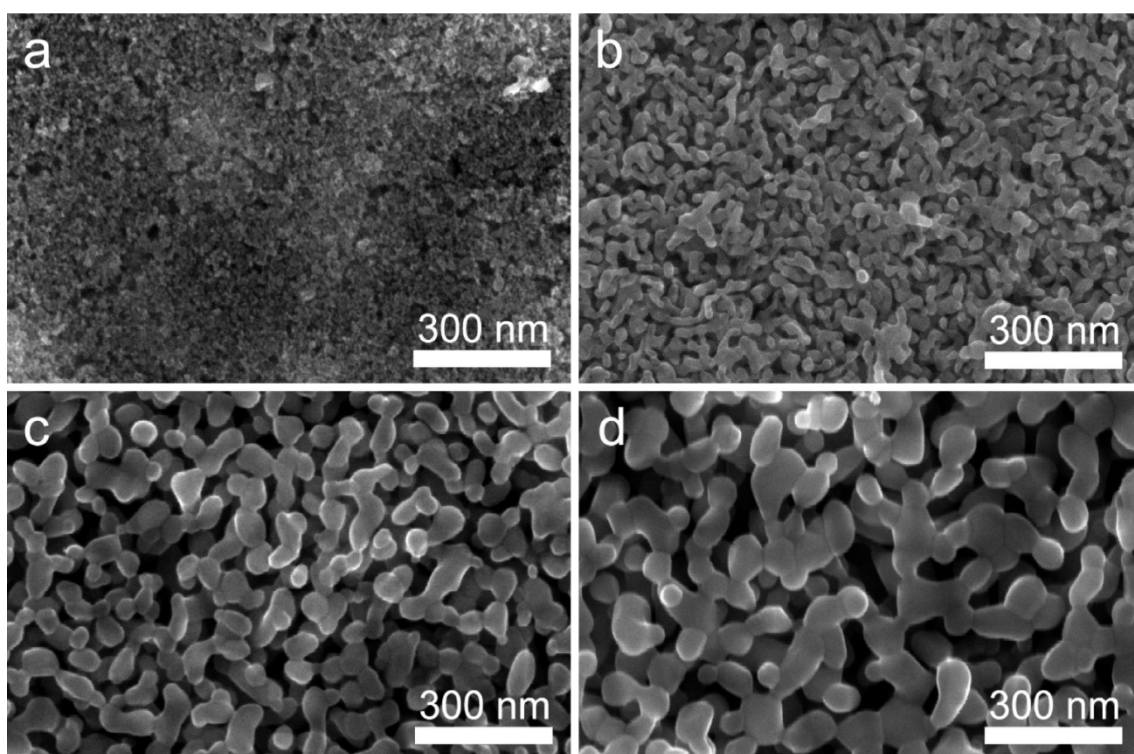


Figura 2.15 Filme de hematita com morfologia mesoporosa obtida por deposição coloidal de nanopartículas [2].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais Utilizados

Os seguintes reagentes e materiais foram utilizados nesse trabalho:

Ácido Cítrico (AC)–  $C_6H_8O_7$  – 99,5% Sigma-Aldrich

Álcool etílico anidro –  $C_2H_5OH$  – Tedia

Nitrato de ferro III nonahidratado -  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  – 98% Sigma-Aldrich

Etilenoglicol (EG) –  $C_2H_4(OH)_2$  – 99,9% J.T. Baker

Tetraetilortosilicato (TEOS) –  $Si(C_2H_4OH)_4$  – 98% Aldrich

Substrato vítreo com camada de FTO –  $11 < R < 15 \Omega/cm^2$  Flexitec

#### 3.2 Preparação dos Filmes

Os filmes de hematita foram preparados através da deposição de um precursor polimérico sobre substrato condutor (FTO), pelo método de *spin coating*. A primeira etapa do preparo dos filmes foi a síntese de uma resina de ferro. O AC foi dissolvido em álcool etílico anidro a 60°C e em seguida o nitrato de ferro foi adicionado na solução a uma razão molar de 3:1 AC/ $Fe^{+3}$  e sobre agitação magnética constante. O produto resultante é o citrato de ferro dissolvido em etanol. No passo seguinte etilenoglicol (EG) foi também misturado ao citrato para que ocorresse uma reação de poliesterificação. A razão em massa entre AC e EG foi 60:40%. Para o cálculo mais preciso da quantidade de EG a ser adicionado, foi feita a gravimetria das resinas. Alíquotas de 5 ml do citrato foram separadas em 5 cadinhos e depois tratadas em um forno mufla convencional a 400°C durante uma hora. O produto do tratamento, considerado como sendo apenas  $Fe_2O_3$ , foi pesado e com esse dado foi feito o cálculo da quantidade de íons de Ferro por volume de citrato.

Para a deposição dos filmes foram preparadas duas resinas com viscosidades diferentes, uma entre 6,5 e 7,5 cP e outra entre 13,5 e 14,5 cP. O



ajuste das viscosidades foi feito através da evaporação de álcool etílico em uma placa de aquecimento elétrica convencional com temperatura entre 60 e 65°C e agitação constante. A medição das viscosidades foi feita em um viscosímetro Brookfield.

Resinas dopadas com silício também foram preparadas através da adição de um precursor de silício, no caso o tetraetilortosilicato (TEOS), que foi dissolvido também em álcool etílico e depois misturado à solução de citrato de ferro. Para as resinas dopadas o cálculo da quantidade de AC a ser adicionado levou em conta a presença dos íons de Si.

A deposição dos filmes foi feita através da técnica de *spin coating* (equipamento Chemat Tech, modelo KB-4B) em uma rotina de dois estágios. Algumas gotas de cada resina foram depositadas no substrato de vidro recoberto com FTO com o auxílio de uma micropipeta e em seguida o substrato foi levado a uma rotação de 500 rpm por 3 segundos e depois a uma rotação de 7.000 rpm por 30 segundos. Ao término da rotação os filmes foram colocados em uma placa de aquecimento a cerca de 50°C e em seguida levados para o tratamento térmico. O tratamento foi feito a 500°C durante 2 horas e com taxas de aquecimento e resfriamento de 1°C/min. Em todas as deposições uma pequena região na extremidade do substrato foi protegida com fita adesiva para que nessa região a camada de FTO ficasse exposta, visando facilitar a caracterização fotoeletroquímica.

Foram produzidos filmes com uma e quatro camadas, sendo que nos filmes de uma camada foi utilizada a resina de menor viscosidade e nos filmes de quatro camadas a primeira foi feita com a resina menos viscosa e nas camadas seguintes a resina de maior viscosidade. Os filmes foram depositados em substratos tratados termicamente previamente nas mesmas condições dos filmes e também em substratos que não passaram por esse nenhum tratamento. No caso dos filmes de quatro camadas, após a deposição de cada camada foi feito um novo tratamento térmico.

### 3.3 Caracterização

#### •Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural dos filmes foi feita através de microscopia eletrônica de varredura, no microscópio FEG-SEM, Zeiss Supra 35 operando em voltagens entre 3 e 5 KV nos modos de varredura e transmissão (STEM). A difração de raios-X foi executada no difratômetro Rigaku D/MAX 200 operando a 150 KV e 40 mA e usando radiação Cu K $\alpha$ .

Para a microscopia eletrônica de varredura foram preparadas amostras para imagens de superfície e também de secção transversal através da quebra dos substratos. As amostras para STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) foram preparadas pelo método FIB (*Focused Ion Beam*). O método FIB consiste na utilização de um feixe fino de íons que quando focado na amostra causa o seu desgaste e possibilita que se obtenha filmes da ordem de 100 nanômetros de amostra. Esses filmes são recobertos com uma camada protetora e soldados em um porta-amostra.

#### •Caracterização Fotoeletroquímica e Óptica

Os ensaios fotoeletroquímicos foram feitos em uma célula eletroquímica de vidro e janelas de quartzo, na configuração de três eletrodos, figura 3.1, sendo o filme o eletrodo de trabalho. O contra-eletrodo utilizado foi o de platina, e o eletrodo de referência Ag/AgCl em solução saturada de KCl. Solução de 1M NaOH foi usada como eletrólito. A luz solar foi simulada com filtro AM1.5 e uma lâmpada de xenônio (Osram, ozone free) de 450 W. A potência padrão para esse tipo de ensaio, 100 mW/cm<sup>2</sup>, foi medida através de um potenciômetro variando na direção do feixe de luz. Os eletrodos foram ligados a um potenciostato (Potentiostat/ Galvanostat  $\mu$ AutoLab III) para as medidas de fotocorrente. A caracterização óptica dos filmes foi feita através de

espectrofotometria de UV-Visível (espectrofotômetro Cary 5E UV-Vis) na faixa de 200 a 800 nm em modo de absorção e tendo o ar como linha base.

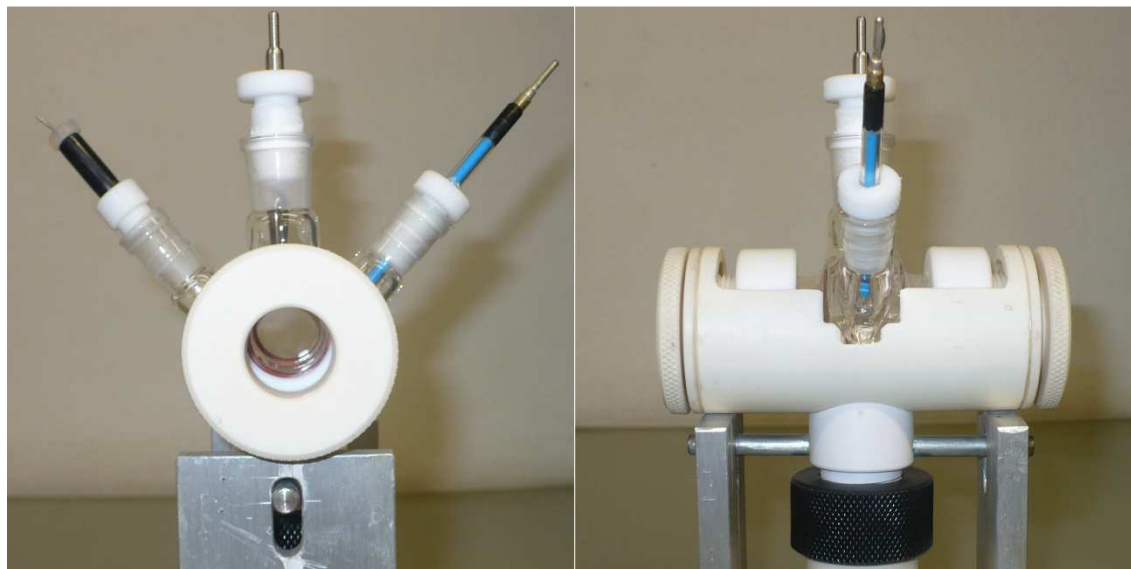


Figura 3.1 Célula fotoeletroquímica de três eletrodos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Morfologia e Estrutura dos Filmes

Na figura 4.1 estão os difratogramas dos quatro tipos de filmes. Os picos marcados com asterisco (\*) são referentes à fase da hematita, e os demais são referentes ao FTO do substrato. Há ainda na figura o difratograma teórico da hematita. Nos quatro casos não houve a presença de picos de outras fases que não a hematita.

Souza *et al.* [66] produziu filmes de hematita pelo mesmo método, mas usando água como solvente na preparação das resinas. Esses filmes apresentaram basicamente o mesmo tipo de morfologia, no entanto diferenças importantes foram observadas na estrutura dos filmes. Nos filmes de quatro camadas com e sem dopagem a equação de Scherrer para tamanho de grão foi aplicada aos picos de difração dos planos (110) e (300), os de maiores intensidades. Os resultados obtidos foram comparados aos resultados dos filmes produzidos em água e estão listados na tabela 4.1. Todos os resultados são baseados em filmes de quatro camadas.

Nos filmes produzidos em água a dopagem com Si provocou uma mudança significativa no tamanho de grão em relação ao plano (110), mas não em relação ao plano (300). No filmes produzidos em etanol não houve diferença expressiva no tamanho de grão para nenhum dos planos analisados. Essa diferença se deve à segregação do Si em faces específicas dos grãos nos filmes produzidos em água, interferindo no comportamento de crescimento dos grãos durante o tratamento térmico. Já nos filmes produzidos em etanol não houve a segregação de silício, que foi incorporado à rede da hematita e praticamente não há diferenças no tamanho dos grãos com e sem dopagem.

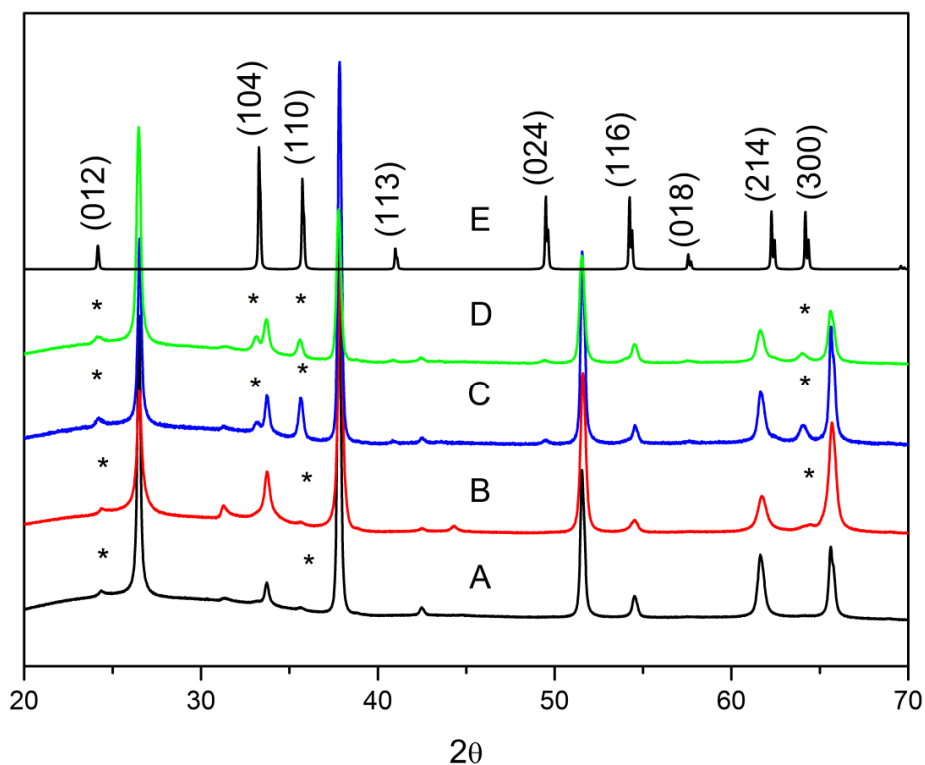


Figura 4.1 Difratoograma dos filmes de uma camada sem (A) e com (B) dopagem, e dos filmes de quatro camadas sem (C) e com (D) dopagem.

Tabela 4.1 Comparação entre o tamanho de grão para filmes produzidos em água e etanol.

Filme	(001)	(300)
0,0% Si – Água	85 nm	28 nm
0,5% Si – Água	54 nm	27 nm
0,0% Si – Etanol	20,8 nm	22,1 nm
0,5% Si – Etanol	17 nm	15 nm

A maior intensidade relativa dos picos de difração dos planos (110) e (300) indica que há uma direção preferencial de cristalização e que os planos basais (001) se alinham perpendicularmente ao substrato. Como os planos (001) são os que apresentam maior condutividade, a texturização que ocorre

nos filmes facilita o transporte de elétrons pela estrutura, melhorando a resposta fotoeletroquímica do material.

Análises de XPS indicaram a presença apenas da fase hematita na superfície do filme. Não foram identificados picos referentes ao Si, o que indica que não houve segregação na superfície como ocorrido nos filmes produzidos em água. Na figura 4.2 está o espectro obtido por XPS da região dos dupletos spin-órbita Fe 2p<sub>3/2</sub> e Fe 2p<sub>1/2</sub> com seus picos satélites correspondentes, característicos da hematita. O pico Fe 2p<sub>3/2</sub> com energia em torno de 710 eV e o pico Fe 2p<sub>1/2</sub> por volta de 724 eV, e a diferença entre eles, 14 eV, estão próximos aos valores encontrados na literatura para o estado Fe<sup>+3</sup> [67].

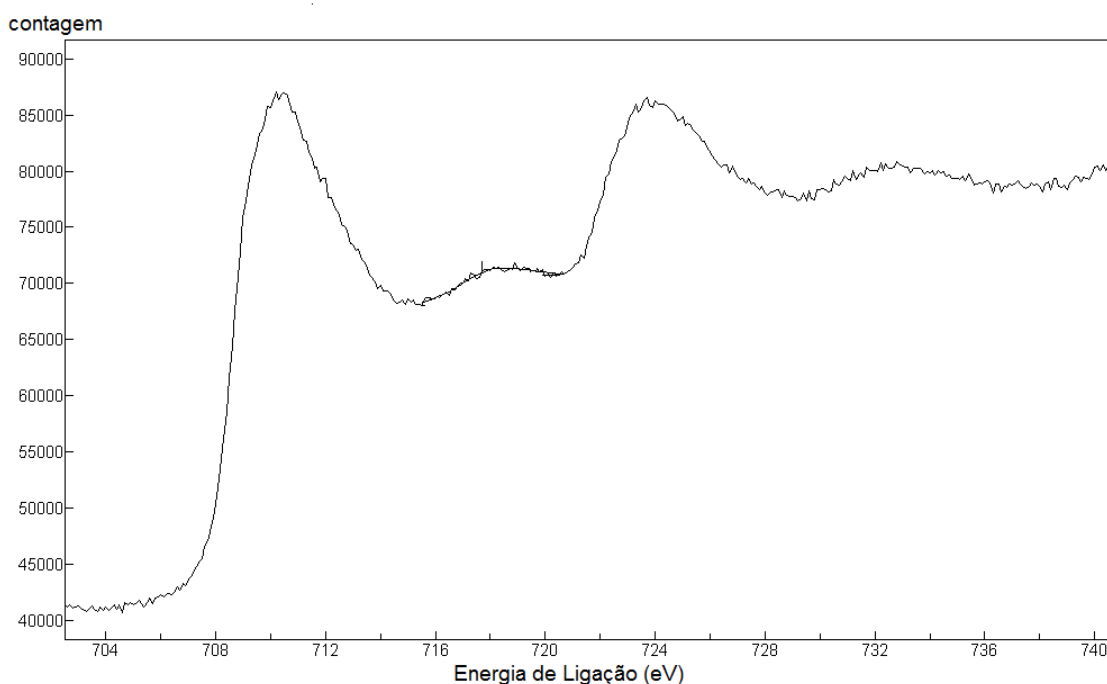


Figura 4.2 Espectro obtido por XPS na região dos picos Fe 2p<sub>3/2</sub> e Fe 2p<sub>1/2</sub>.

A morfologia dos filmes de hematita foi observada através de microscopia eletrônica de varredura. Na figura 4.3 pode ser observado imagens da superfície dos filmes de uma e quatro camadas, sem dopagem e dopados com 0,5% de silício. Nos quatro casos a morfologia dos filmes é semelhante e formada por grãos alongados e irregulares com alguns domínios de orientação bem definidos. As figuras 4.3 (a) e 4.3 (b) são dos filmes de uma

camada sem dopagem e dopado, respectivamente. Nessas imagens observa-se que os filmes de apenas uma camada apresentam regiões melhor definidas em relação à orientação dos grãos e a presença de duas regiões distintas, uma delas com maior densificação. Ainda, na figura 4.3 (b), nota-se a presença de pequenas fissuras e trincas no filme. Esses defeitos também são consequência da forte interação filme-substrato, que além de manter informação sobre a topografia e morfologia, deixa tensões residuais na estrutura, causando os defeitos.

Os filmes de quatro camadas, figuras 4.3 (c) e 4.3 (d), apresentaram maior homogeneidade na topografia e também domínios de orientação mais expressivos que nos filmes de apenas uma camada. Isso ocorre pois a cada camada de filme depositada, menor é a influência do substrato de FTO na morfologia do filme, e esse fato pode ser explicado basicamente por dois motivos. O primeiro motivo está relacionado ao fato de que na primeira camada o filme se desenvolve diretamente em contato com substrato de FTO, já nas camadas seguintes o filme se desenvolve em contato com as camadas depositadas anteriormente, que são da mesma fase. O segundo motivo está relacionado ao processo de tratamento térmico do filmes, a cada nova deposição de resina um tratamento foi realizado e temperatura e tempo agem na estrutura do filme, aliviando tensões residuais e modificando a interação entre filme e substrato. Como consequência desses fatores, o filme de quatro camadas apresentou uma morfologia muito mais homogênea e a ausência quase que total de trincas.

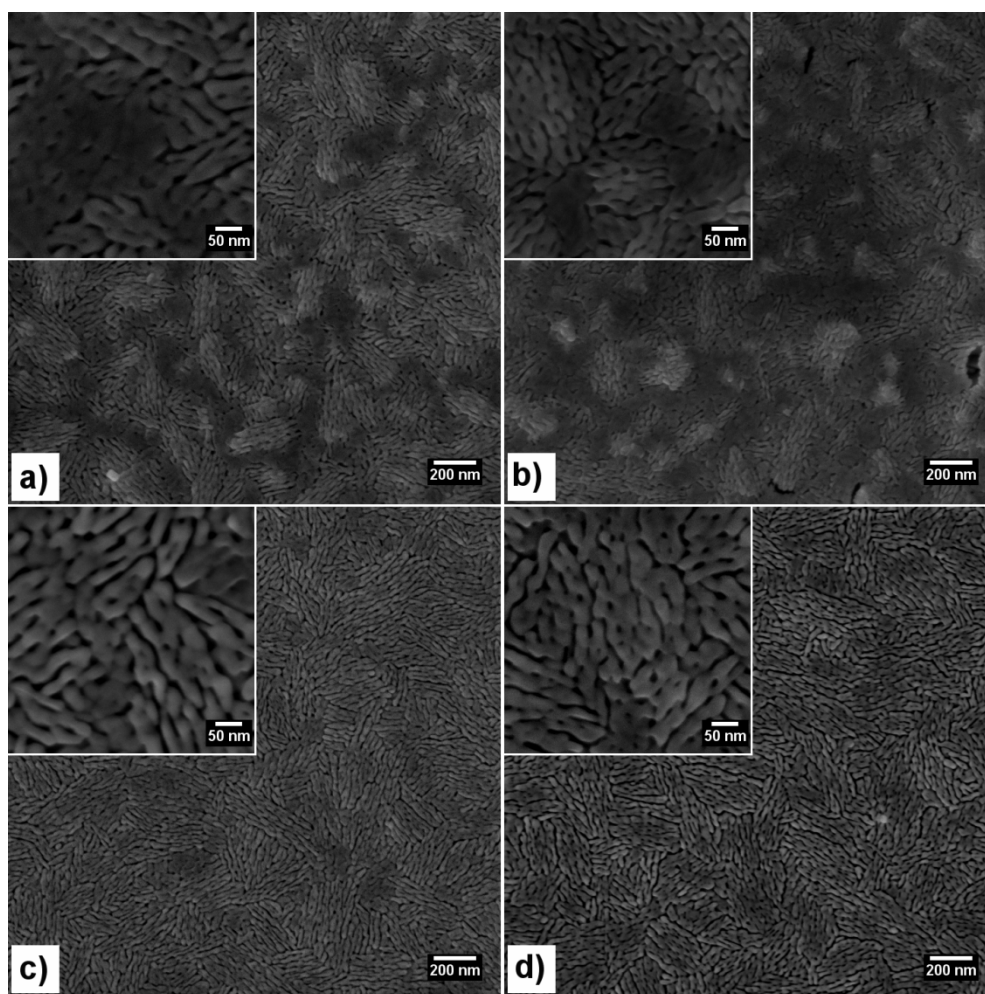


Figura 4.3 Imagem da superfície de filmes de uma camada sem (a) e com dopagem (b), e filmes com quatro camadas sem (c) e com dopagem (d). Detector *in-lens*, 3 kV.

Para a determinação da espessura dos filmes e para o melhor entendimento da interação entre as camadas e o substrato, foram feitas imagens da secção transversal dos filmes. Essas imagens foram obtidas através da ruptura dos filmes (Hematita + FTO + Vidro) após o tratamento térmico e a região exposta na ruptura foi analisada. As figuras 4.4 (a) e (b) mostram a secção transversal em perspectiva de um filme de uma camada e um de quatro camadas, respectivamente. Os filmes de uma camada apresentaram espessuras variando entre 35 e 45 nm, enquanto os filmes de quatro camadas espessuras entre 140 e 170 nm. Nas imagens novamente é possível observar que o filme mais espesso apresenta uma superfície mais



homogênea, enquanto a do filme de uma camada segue as irregularidades do substrato de FTO. A característica topográfica e também os domínios de orientação mais expressivos nos filmes de uma camada são devido à maior interação desses filmes com o substrato de FTO, que também apresenta uma topografia irregular e formada por grãos poligonais, como visto na figura 4.5.

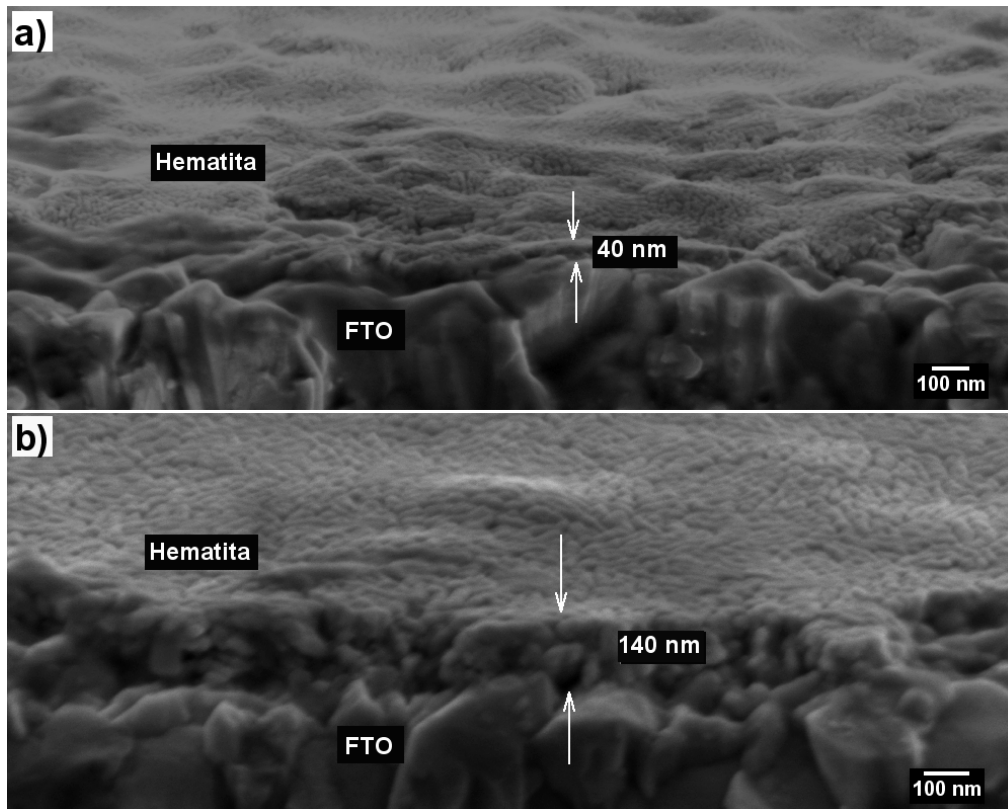


Figura 4.4 Secção transversal em perspectiva de filme de uma camada (a) e quatro camadas (b).

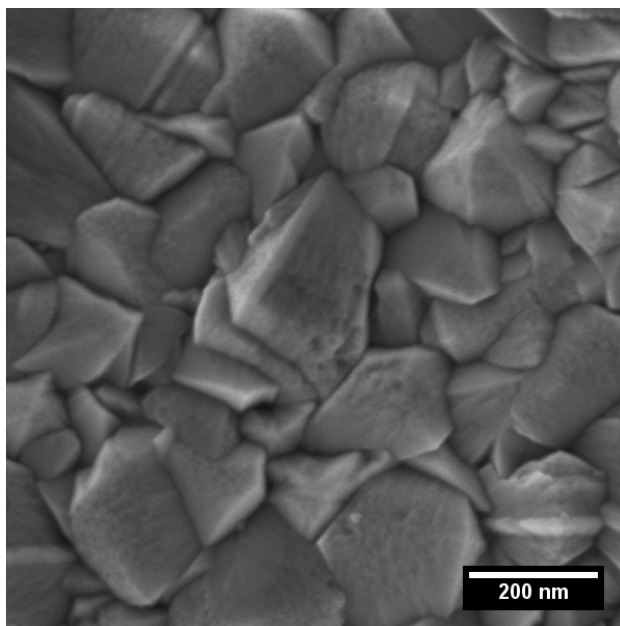


Figura 4.5 Imagem da superfície do substrato de FTO.

Ainda, nas imagens de superfície, figura 4.3, observa-se que nas regiões mais escuras os filmes apresentam maior densificação e grãos bem menos definidos do que no restante do filme. Essa característica é vista principalmente nos filmes de uma camada e essas regiões de maior densidade são as que estão em maior contato com o substrato e por isso passam por um processo de nucleação e crescimento mais efetivo durante o tratamento térmico. O fato da topografia do substrato ser irregular e com grãos poligonais formando ângulos agudos propicia o surgimento de regiões de vazios entre o filme e o substrato, que por sua vez dá origem a filmes com estruturas menos densas e mais abertas.

As imagens da figura 4.6, obtidas no modo STEM do microscópio eletrônico, mostram a secção transversal de um filme com três camadas. A amostra foi preparada pelo método FIB (Focused Ion Beam). Na figura 4.5 (a), obtida no modo de campo escuro, se observa que ao longo da interface entre o filme e o substrato há uma grande quantidade de vazios, e que em algumas áreas não há praticamente nenhum ponto de contato. As propriedades eletroquímicas do filme são severamente prejudicadas por esses vazios, uma

vez que sem o contato com o substrato condutor e com a alta recombinação os elétrons foto gerados não são de fato aproveitados, e essas regiões se tornam inativas. Nas figuras 4.6 (a) e 4.6 (b), campo claro e campo escuro respectivamente, se observa que nas regiões de contato com o substrato o filme apresentou maior densificação e que as interfaces entre as camadas são claramente menos nítidas. A maior densificação dessas regiões também é vista na superfície do filme, como no detalhe da figura 4.6 (d).

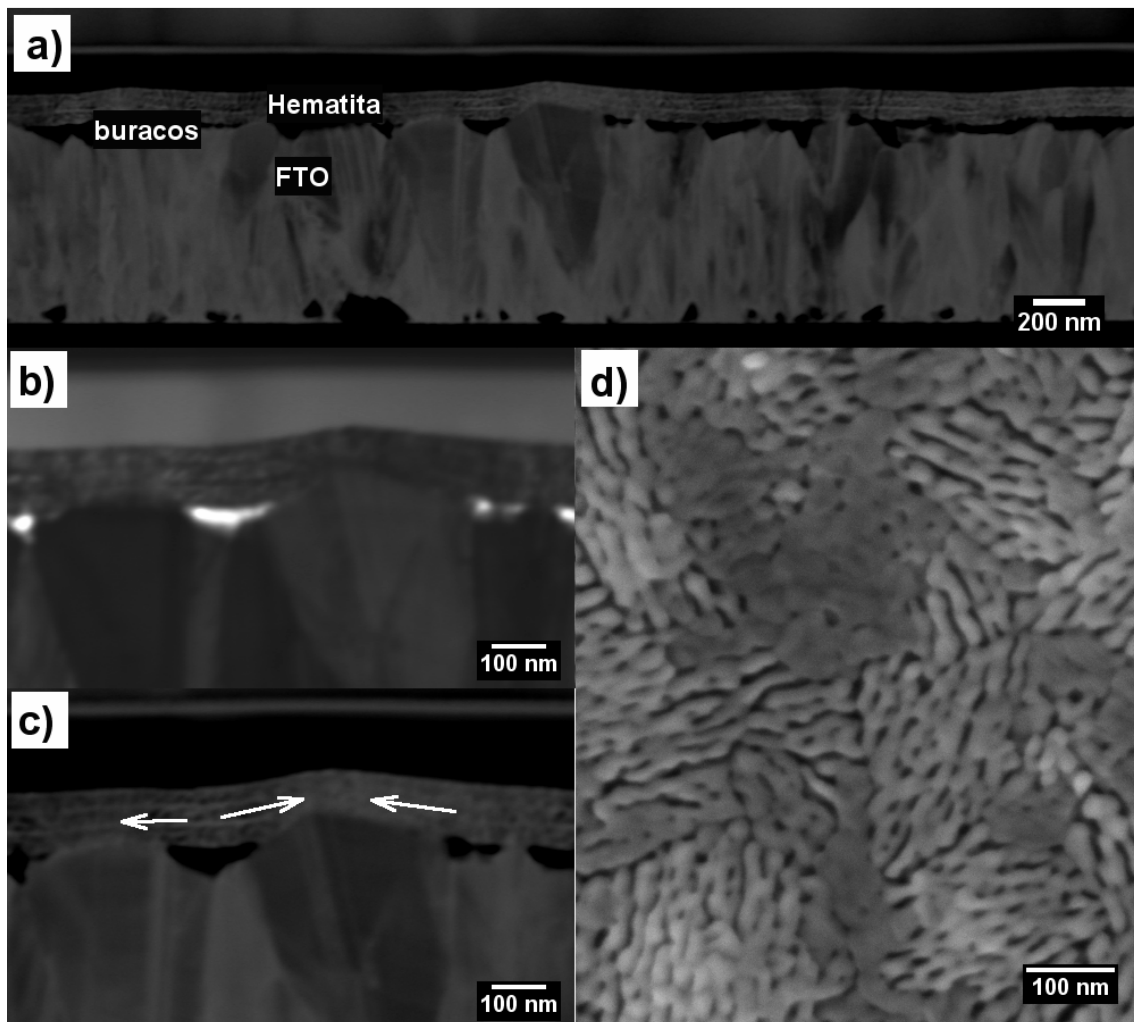


Figura 4.6 Secção transversal de filme com três camadas obtidas por STEM em modo de campo escuro (a) e (c), campo claro (b) e imagem da superfície do filme. Detalhe das regiões de contato.

As diferentes densificações também podem gerar tensões na estrutura do filme. As áreas em que houve maior densificação tracionam as áreas vizinhas, contribuindo para o surgimento de vazios e regiões de descolamento e ainda aumentando as tensões residuais na estrutura do filme. As setas brancas da figura 4.6 (c) ilustram as tensões de tração.

As imagens da figura 4.7 (a) e (b) foram obtidas também em modo de campo escuro, no entanto utilizando o sinal de apenas dois dos quadrantes do detector, os outros dois tiveram a polarização invertida para repelir elétrons. Nesse modo de imagem a presença de regiões com diferentes orientações cristalográficas ou tensões estruturais geram o contraste. Nas áreas indicadas se observa que mesmo nas regiões mais densas há regiões sobre a ação de diferentes tensões. Do lado direito de cada imagem está o esquema de polarização dos detectores de campo escuro.

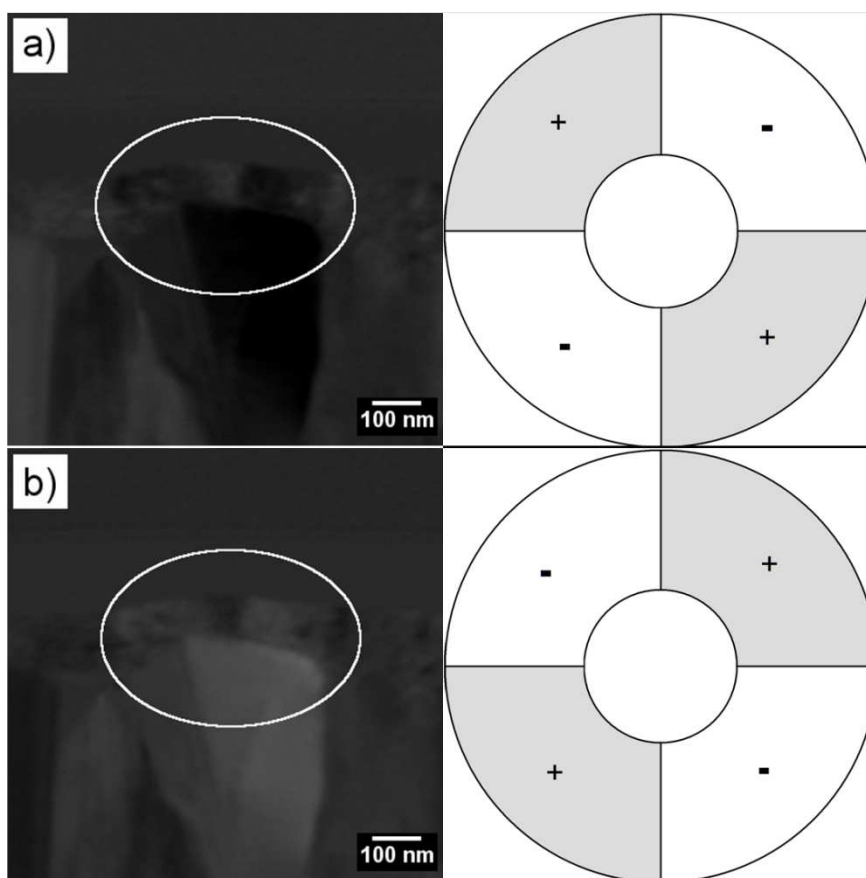


Figura 4.7 Detalhe de região de contato entre filme e substrato para duas configurações de polarização dos detectores.

Na figura 4.8 (a), temos um exemplo de como o contato com o substrato influencia a formação dos filmes. Três regiões distintas se formaram.

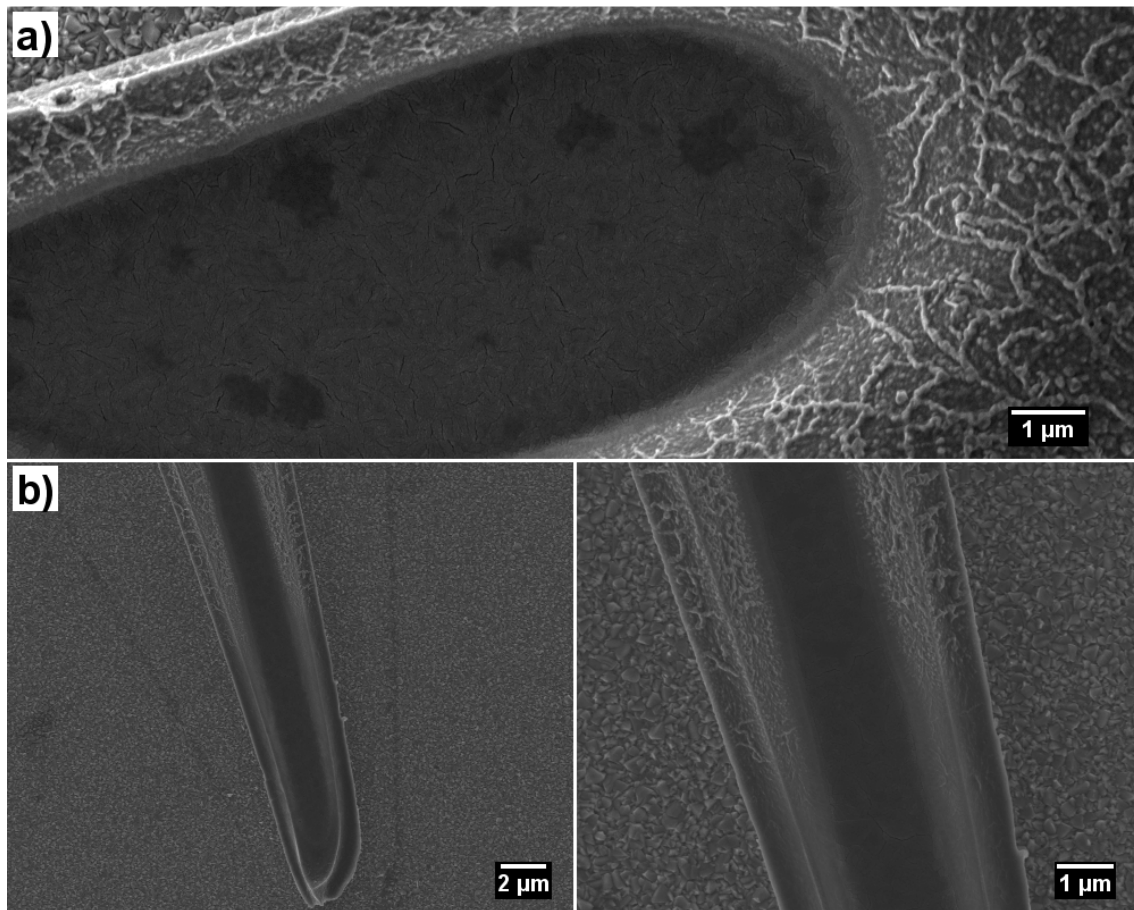


Figura 4.8 Morfologia das três regiões desenvolvidas pelo filme (a) e influência da distância entre filme e substrato na formação dessas morfologias (b).

A área oval no centro da imagem é a de maior contato com o substrato e nela duas das regiões são observadas, a primeira mais densa e escura, e segunda mais aberta e com grãos bem definidos. Ao redor dessa área está a terceira região, nela o filme se formou longe do substrato e desenvolveu uma morfologia diferente daquela da região de contato, com maior rugosidade e desordem, no entanto formada por grãos semelhantes e preservando a continuidade do filme. Esse efeito foi visto em alguns filmes que apresentaram problemas de descolamento. O mesmo efeito pode ser visto na figura 4.8 (b). Nesse caso na região central o filme se desenvolveu em contato com o

substrato e as laterais de descolaram e formaram abas na quais é possível observar a mudança de morfologia do filme conforme a distancia com o substrato aumenta (da ponta para a região mais larga).

Outro fator importante na obtenção de filmes com morfologias homogêneas foi o tratamento térmico dos substratos antes da deposição da resina. Para o tratamento térmico os substratos foram submetidos ao mesmo tratamento térmico dos filmes. O efeito desse tratamento sobre o substrato é o relaxamento das tensões residuais decorrentes do processo de fabricação do FTO por spray e também a retirada de umidade superficial. Os filmes depositados em substratos não tratados termicamente apresentaram um número significativamente maior de defeitos como trincas e descolamento do filme. Exemplos desses defeitos estão apresentados na figura 4.9 (a), região do filme com grandes trincas, e 4.9 (b), detalhe de uma trinca.

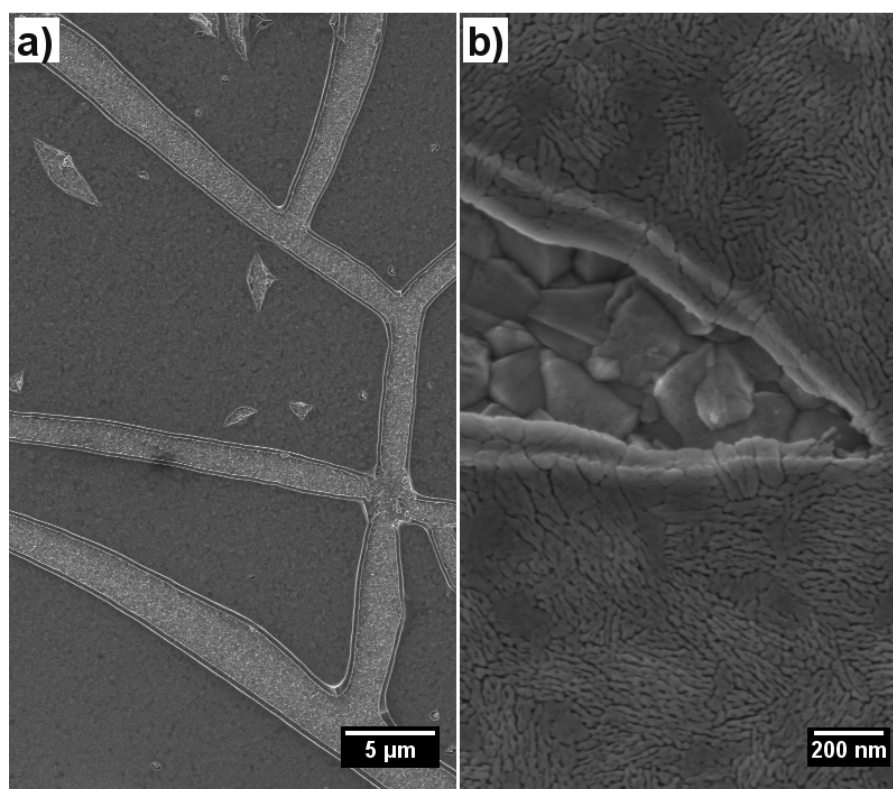


Figura 4.9 Região com grandes trincas (a) e detalhe de uma trinca (b).

Defeitos relacionados à molhabilidade da resina sobre o substrato também foram observados em alguns filmes. Nesses casos os defeitos podem

ter surgido devido à superfície do substrato ou as características da resina. A figura 4.10 mostra um dos filmes em que esse tipo de problema ocorreu. Como pode ser visto na figura, o filme não se desenvolveu em toda a superfície do substrato, mas sim se concentrou em algumas regiões, na quais o filme se tornou muito mais espesso ( $> 1 \mu\text{m}$ ) e trincou, figura 4.10 (a). Em alguns casos o filme se soltou completamente do substrato e em outros apenas em parte e se enrolou, figura 4.10 (b). Dessas imagens ainda podemos observar que o processo de descolamento e trincas não ocorre somente após a formação do filme, e sim durante o processo de formação do filme, pois em regiões em que o filme se desprende é possível observar que sua morfologia se desenvolveu de maneira semelhante àquela descrita acima no texto, com alta rugosidade, mais desorganizada, mas ainda assim com grãos alongados e em um filme contínuo, como visto em detalhe na figura 4.10 (c).

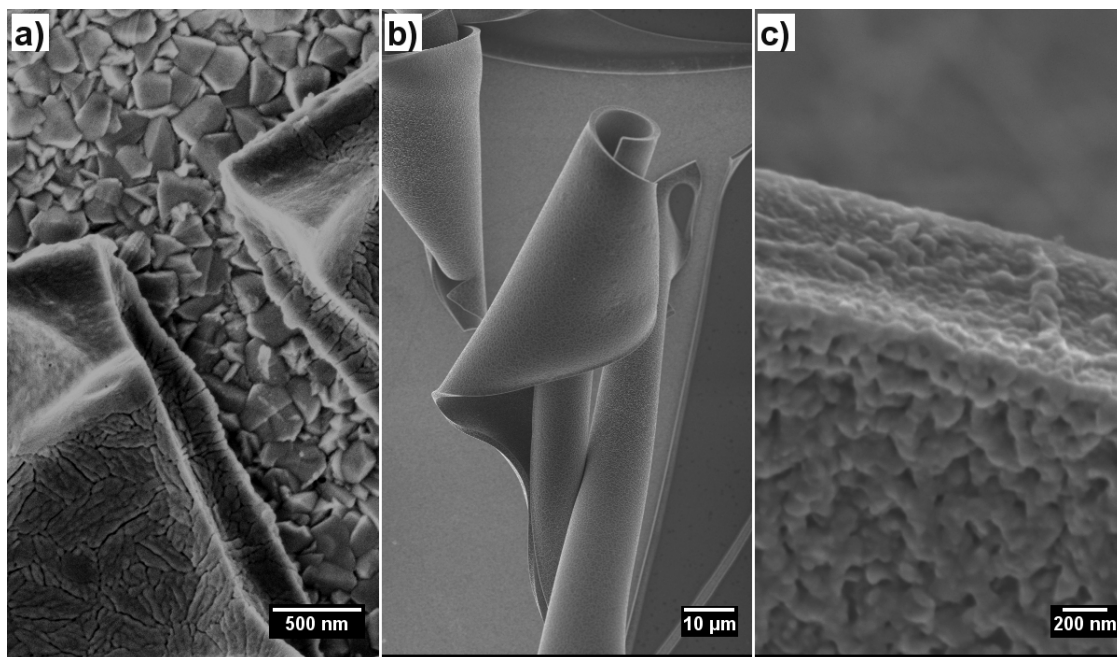


Figura 4.10 – Região de concentração da resina e trinca (a), região em que o filme se soltou e enrolou (b), e detalhe da morfologia (b).

Em várias ocasiões foram observadas regiões em que grandes áreas dos filmes se enrolaram sem apresentar trincas secundárias menores. Esse fato indica que os filmes se soltam e enrolam ainda nos estágios iniciais do

tratamento térmico, quando ainda há fase polimérica e esta é responsável pela alta flexibilidade e coerência do filme. Exemplos dessas regiões estão na figura 4.11.

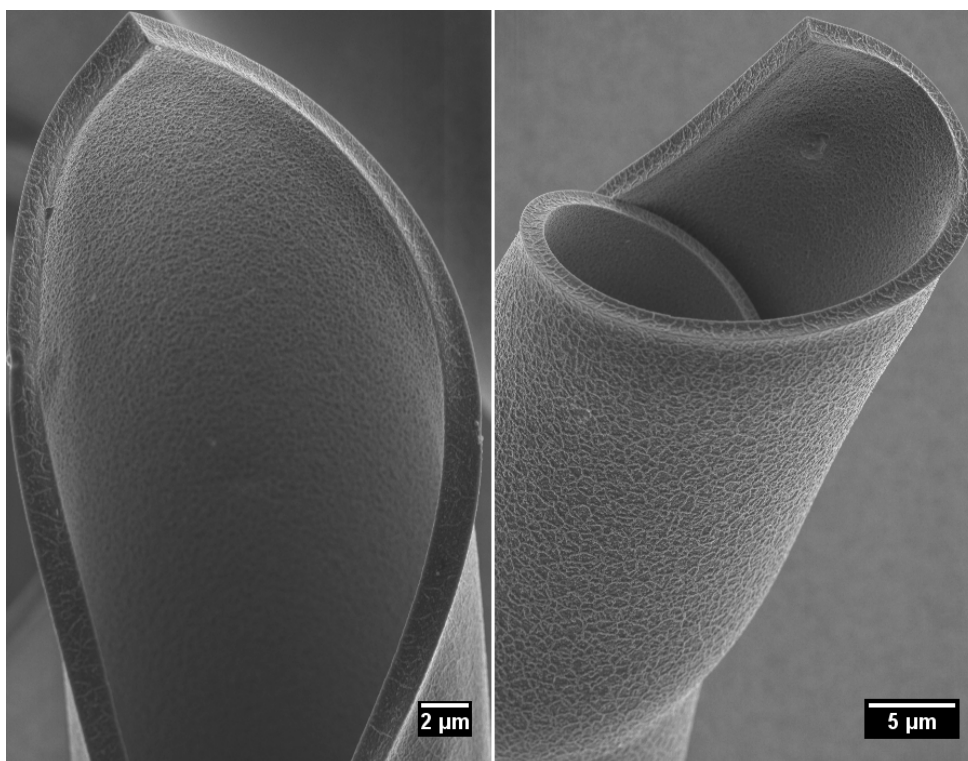


Figura 4.11 Regiões em que o filme se soltou e enrolou.

Vale a pena ressaltar que a grande maioria desses defeitos foi evitada através do tratamento térmico dos substratos antes da deposição do filme e o controle da velocidade e tempo de rotação durante a deposição.

## 4.2 Propriedades ópticas

A caracterização das propriedades ópticas foi feita através de espectroscopia de UV-visível e da análise das bandas proibidas de energia das transições eletrônicas dos filmes. O efeito da dopagem com silício nas propriedades ópticas também foi analisada.



A figura 4.12 (a) apresenta o gráfico do comportamento do coeficiente de absorção dos filmes em função do comprimento de onda incidente. Os filmes de uma camada, com e sem dopagem tiveram comportamento bastante semelhante em praticamente todos os comprimentos de onda, no entanto o filme com 0,5% de Si apresentou uma curva deslocada para baixo, ou seja, menores coeficientes de absorção. Nos filmes de quatro camadas as curvas ficaram praticamente sobrepostas. Na figura 4.12 (b) os gráficos de transmitância em função do comprimento de onda mostram de maneira mais clara que os filmes de quatro camadas apresentaram uma forte queda na transmitância entre 650 e 550 nm. Os filmes de uma camada apresentaram uma queda mais cadenciada e com degraus, o que está relacionado com a presença de transições eletrônicas intermediárias que degeneram a fotocorrente através do aprisionamento de elétrons. O fato de os filmes de uma camada apresentar tensões residuais em sua estrutura e uma morfologia mais sujeita a defeitos está também relacionado ao comportamento óptico mais irregular desses filmes, devido à maior quantidade de defeitos eletrônicos na estrutura.

Para todos os comprimentos de onda os filmes de quatro camadas apresentaram coeficientes de absorção menores que os filmes de uma camada, no entanto a transmitância dos filmes de quatro camadas foi menor, como também visto na figura 4.12 (b). Maiores coeficientes de absorção significam mais energia absorvida. Esse comportamento era esperado uma vez que o filme de quatro camadas é visivelmente menos transparente devido à maior espessura. A cor avermelhada dos filmes também pode ser explicada com a figura 4.12, pois absorvem apenas abaixo do laranja, ou cerca de 600 nm. Fotografias dos filmes estão na figura 4.13.

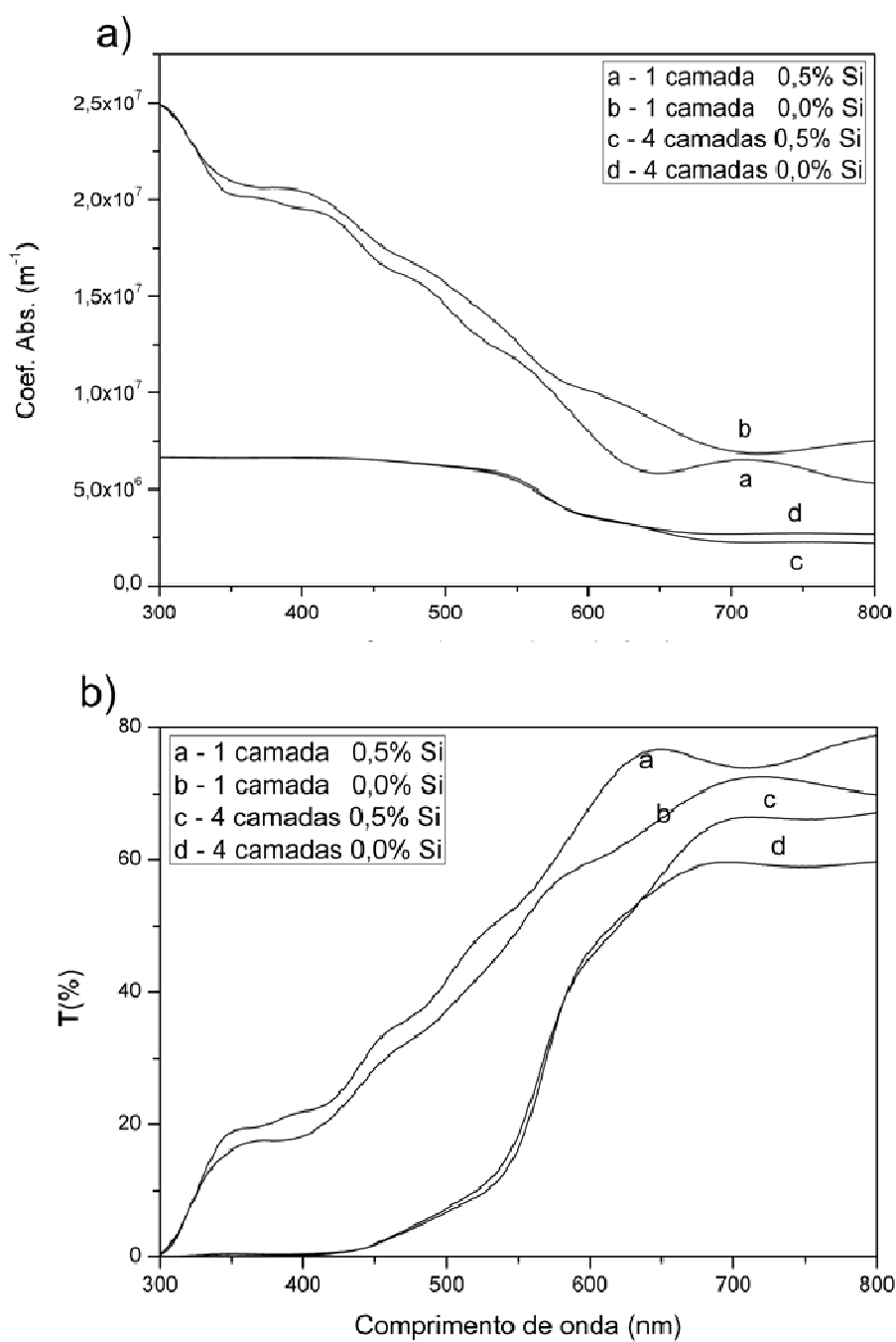


Figura 4.12 Gráficos do coeficiente de absorção (a) e de transmitância (b).

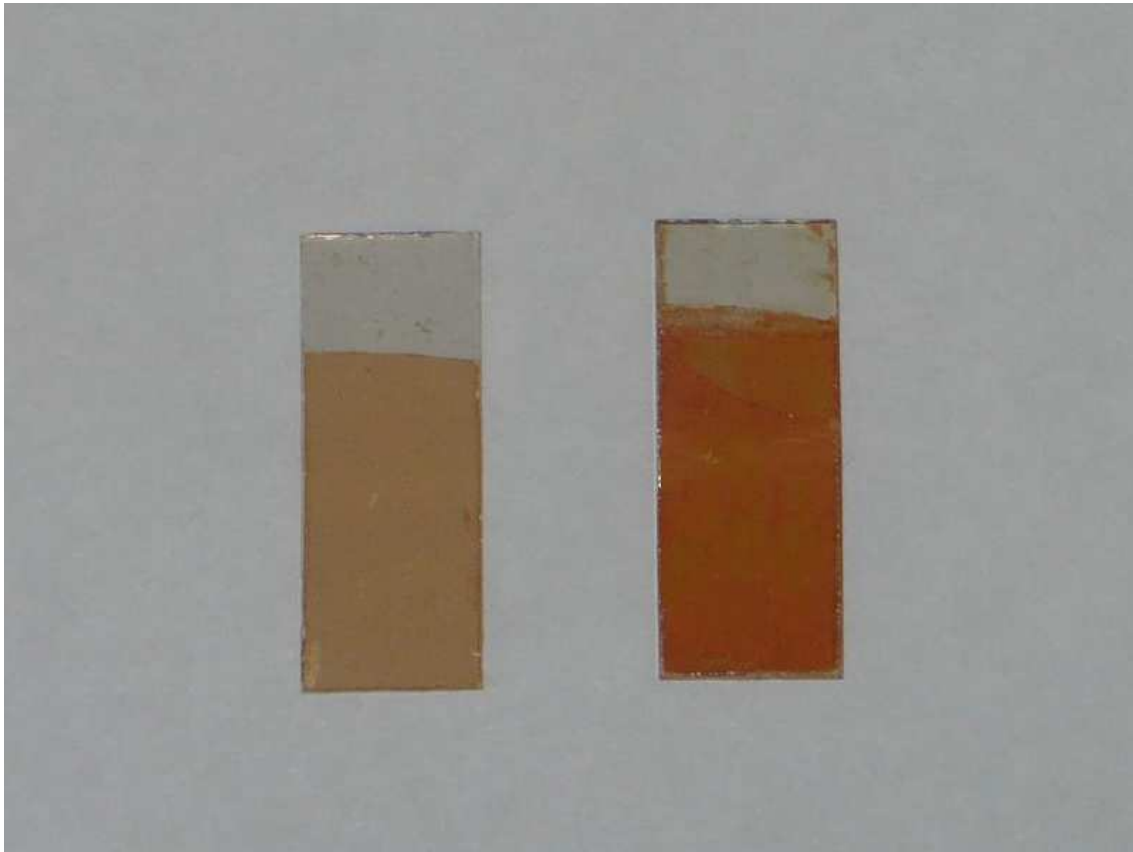


Figura 4.13 Fotografia dos filmes de uma (esquerda) e quatro camadas (direita).

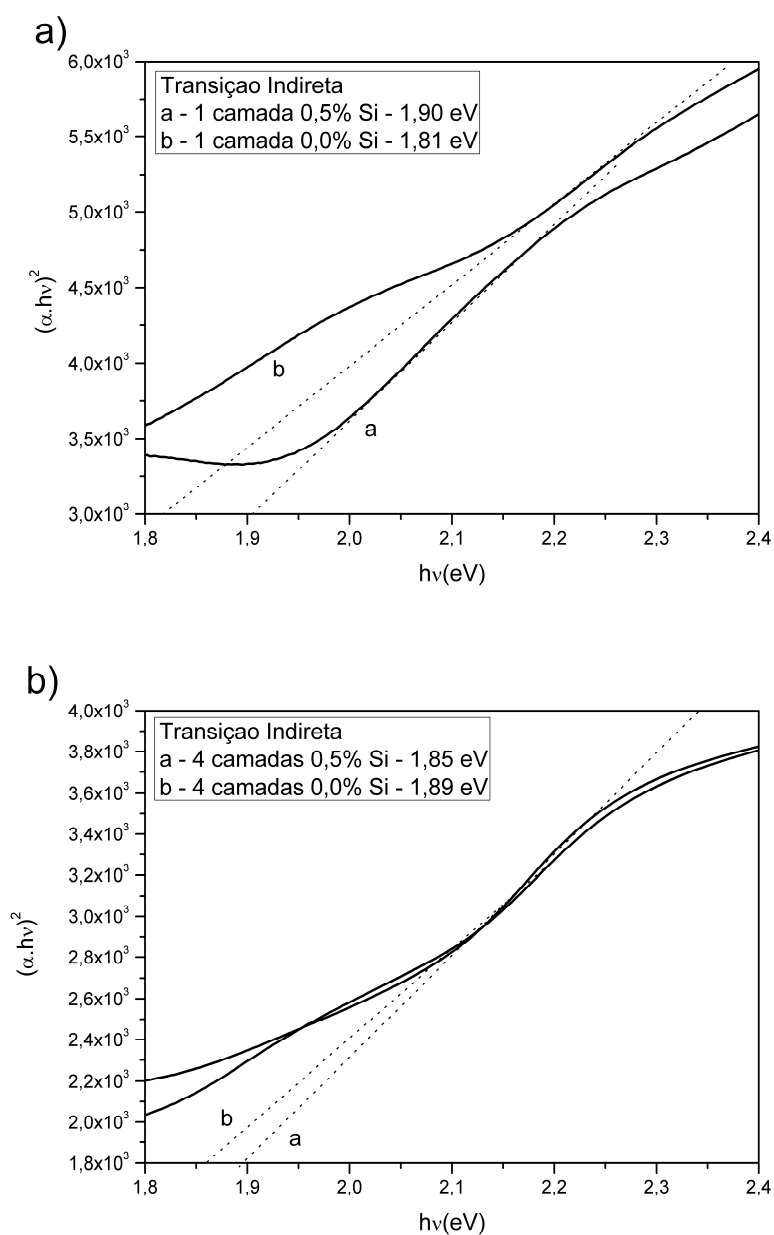
Para o cálculo das energias de *gap* dos filmes foi utilizada a equação de Tauc [68]:

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad 4.1$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $A$  uma constante relacionada à massa efetiva dos portadores de carga (elétrons e buracos),  $h\nu$  a energia relativa aos fótons,  $E_g$  a energia de *gap*, e  $m$  um termo relacionado ao tipo de transição, sendo 0,5 para transições diretas permitidas e 2 para transições indiretas permitidas. Fazendo:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/m} = h\nu - E_g \quad 4.2$$

A determinação dos valores de  $E_g$  podem ser encontrados pela extrapolação de regiões de reta nos gráficos de  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/m}$  por  $h\nu$ . As energias das bandas proibidas foram calculadas ao redor da região de 620 nm, em coerência com o valor da hematita. Os filmes de hematita apresentaram transições diretas e também indiretas, resultados também vistos nos filmes produzidos por Souza e também em outros da literatura [12-13]. Nas figuras 4.14 (a) e (b) estão os gráficos das transições indiretas dos filmes de uma e de quatro camadas.



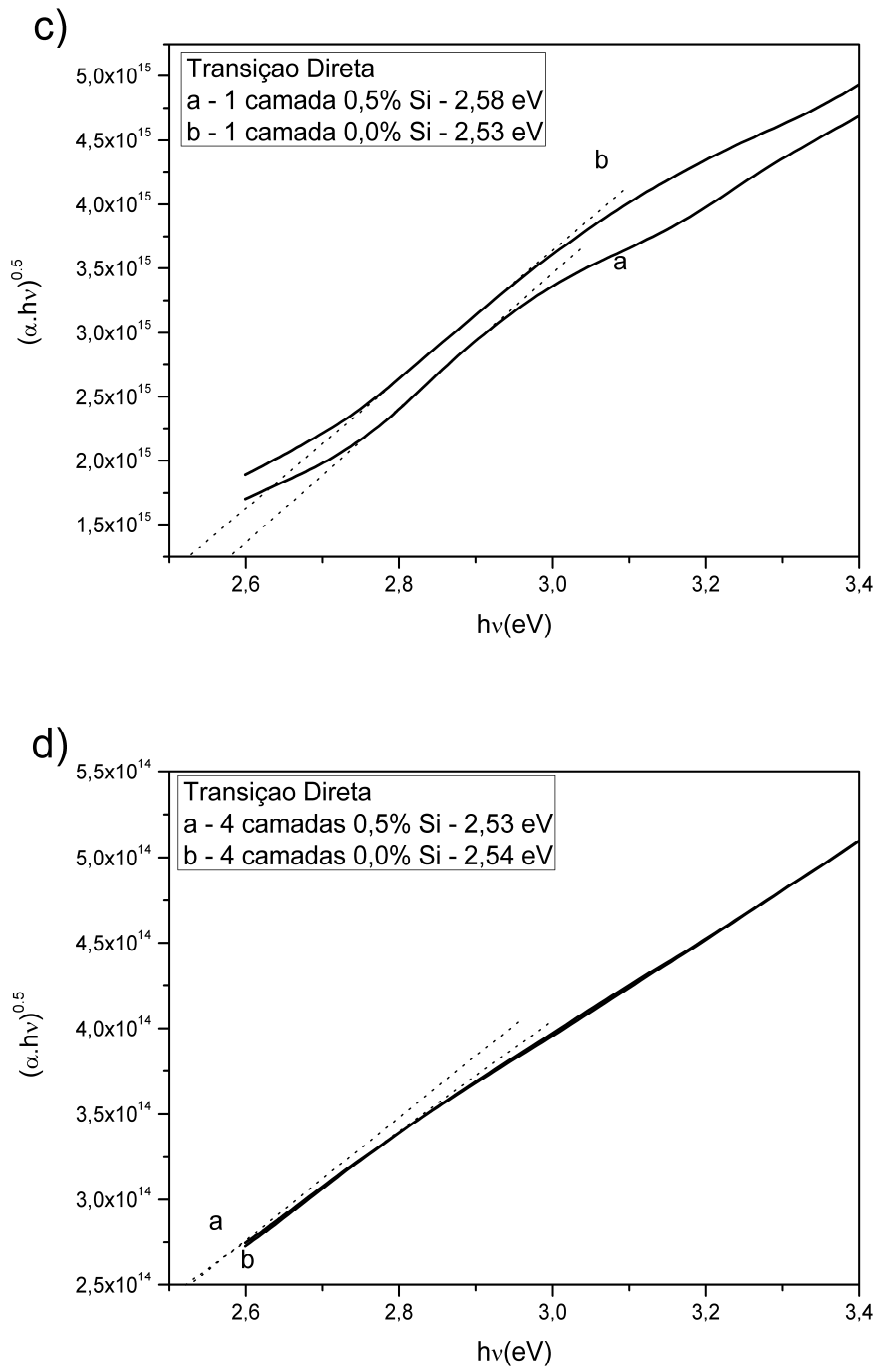


Figura 4.14 Gráficos de transições indiretas para filmes de uma (a) e quatro camadas (b) e transições indiretas para filmes de uma (c) e quatro camadas (d).

Os quatro filmes tiveram resultados bem próximos, cerca de 1,9 eV. Os gráficos das transições diretas estão nas figuras 4.14 (c) e (d), e nesse caso os quatro filmes também apresentaram resultados parecidos, próximos a 2,5 eV. A dopagem com silício teve maior influência no comportamento dos filmes de uma camada, tanto nas transições diretas quanto nas indiretas. Nos gráficos também se observa que há a presença de transições intermediárias diretas e indiretas. Grätzel [12] identificou a transição indireta como uma transição de  $Fe^{+3}$  nos subníveis d-d, e a transição direta como uma transição ligante( $O_2$ )-metal 2p-3d e corresponde a uma transferência de carga.

#### 4.3 Propriedades Fotoeletroquímicas

A figura 4.15 apresenta os gráficos da densidade de fotocorrente em função do potencial externo aplicado dos quatro tipos de filmes estudados. O filme de uma camada dopado com silício foi o que apresentou melhor resposta de fotocorrente, enquanto os outros três filmes apresentaram respostas baixas e semelhantes. Há dois potenciais importantes que devem ser observados, 0,23 V e 0,6 V em relação à referência de Ag/AgCl. O primeiro corresponde ao potencial adicional necessário para que ocorra a evolução do oxigênio (1,23  $V_{RHE}$ ), e o segundo é o ponto a partir do qual a evolução de oxigênio ocorre por eletrocatalise. Na tabela 4.2 estão listados os valores de densidade de corrente em 0,23 e 0,6 V. Os valores foram normalizados pelas áreas dos filmes. Nesse ponto vale ressaltar que a medida de densidade corrente não é uma medida direta da quantidade de  $H_2$  formado no sistema, mas sim relativa à quantidade de elétrons fotogerados no filme de hematita e que são transportados para o eletrodo de platina pelo circuito externo.

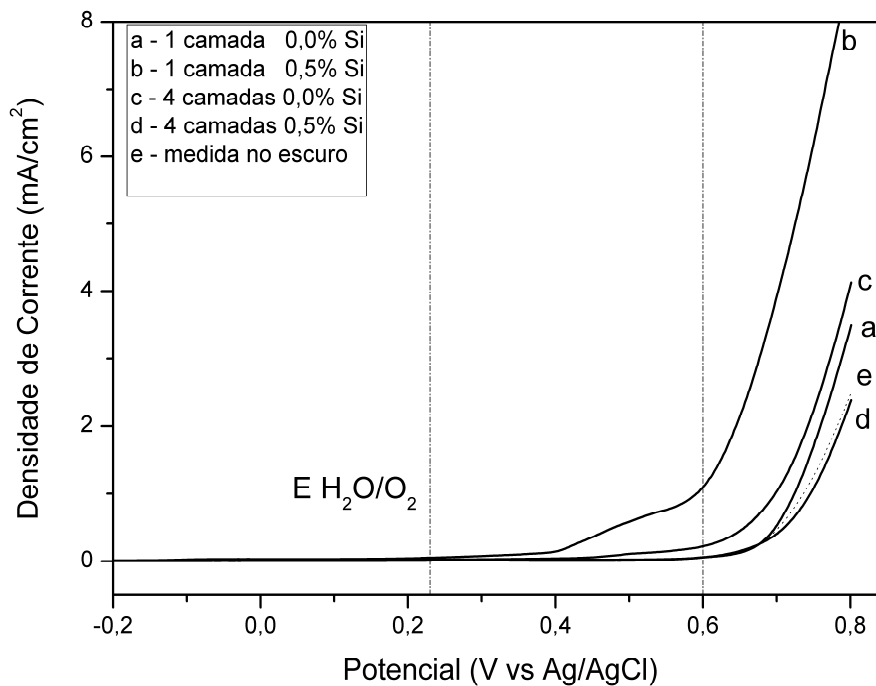


Figura 4.15 Gráficos de densidade de corrente.

Tabela 4.2 Valores de densidade de corrente em mA/cm<sup>2</sup>.

	0,23 V	0,6 V
1 camada 0,0% Si	0,01	0,06
1 camada 0,5% Si	0,05	1,1
4 camadas 0,0% Si	0,02	0,23
4 camadas 0,5% Si	0,02	0,06

A melhor resposta fotoelétrica do filme de uma camada dopado com silício se deve a uma série de fatores relacionados à estrutura e ao comportamento do silício na estrutura da hematita. O efeito do silício também foi descrito em outros trabalhos da literatura [69-71]. Há uma importante relação entre a espessura do filme e a fotocorrente devido à baixa capacidade de difusão, 2 e 20 nanômetros, de portadores de cargas na estrutura da hematita. O processo de recombinação entre elétrons e buracos é o

responsável pelo baixo caminho de difusão dessas cargas e pode ser ainda mais aumentado por defeitos eletrônicos do filmes, causados, por exemplo, por stress mecânico e tensões residuais [72]. Assim, nos filmes mais finos os portadores de carga precisam percorrer uma distância menor durante o processo de fotooxidação, no entanto esses filmes apresentam maiores defeitos eletrônicos e maior taxa de recombinação de portadores. Já nos filmes de mais camadas o inverso ocorre, os portadores de carga precisam percorrer um caminho maior, no entanto o filme apresenta menor quantidade de defeitos eletrônicos. A dopagem com silício tinha como objetivo a melhora das propriedades semicondutoras da hematita, no entanto apenas nos filmes de uma camada essa melhora foi de fato observada. Para filmes sem dopagem, os dois fatores que mais influenciaram na fotocorrente foram a espessura e os defeitos eletrônicos que aumentaram a recombinação. Como a fotocorrente nesses filmes foi baixa tanto para uma quanto para quatro camadas, se pode inferir que os efeitos da diminuição da espessura, ou da diminuição dos defeitos não são suficientes para gerar um aumento efetivo na fotocorrente. Nos filmes com quatro camadas e dopados com silício também não se observou aumento da fotocorrente, o que indica que o efeito da espessura, ou seja, menor caminho a ser percorrido, é ainda maior que os efeitos combinados da diminuição dos defeitos e da dopagem com silício. Já nos filmes de uma camada e com dopagem a fotocorrente foi expressivamente maior que nos outros filmes, o que também indica que os efeitos da dopagem e da diminuição da espessura, combinados, são mais importantes que o efeito dos defeitos eletrônicos da estrutura. Vale à pena ressaltar que muitos outros parâmetros podem estar influenciando a fotocorrente. A dopagem com silício, por exemplo, além de melhorar as propriedades semicondutoras da hematita também tem influência nos defeitos eletrônicos. Os filmes finos como o de uma camada podem também ter o processo de recombinação aumentado devido à influência da nuvem eletrônica do FTO [50].

Os filmes de uma camada produzidos por Souza usando solvente como água não apresentaram melhora significativa na densidade de fotocorrente quando dopados com silício. A análise de XPS daqueles filmes indicou a



presença de uma quantidade considerável de silício na superfície, indício de que o silício não se integrou a rede da hematita e sim se segregou em regiões da superfície. Já nos filmes produzidos em etanol não foi possível indicar a presença de silício na superfície, o que indica que o silício está na rede da hematita.

#### 4.4 Discussão Geral

O tipo de solvente usado na síntese das resinas de hematita mostrou grande influência na formação do filme, incorporação do silício e conseqüentemente nas propriedades fotoeletroquímicas dos filmes. No filmes preparados nesse trabalho foi usado álcool etílico, ou etanol, na síntese das resinas. Nesses filmes o silício foi incorporado à estrutura cristalina da hematita. Nos filmes produzidos com resina a base d'água (Souza *et al.*) o silício ficou segregado na superfície do filme causou o crescimento preferencial mais acentuado em alguns planos.

Através das imagens obtidas por MEV e STEM foi possível entender como a estrutura dos filmes de hematita se desenvolveu durante o tratamento térmico e propor um processo de formação do filme. Quando se inicia o tratamento o etanol usado como solvente evapora, aumentando a viscosidade da resina, agora uma matriz polimérica, e formando um filme mais coeso. No decorrer do tratamento térmico a presença de umidade, tensões residuais e impurezas na superfície do substrato e mesmo sua própria morfologia podem ocasionar trincas e eventualmente o descolamento de grandes áreas. O descolamento dessas áreas ocorre antes do final do tratamento térmico, em um ponto que o filme ainda não está totalmente desenvolvido e provavelmente ainda conta com uma fase orgânica responsável por sua flexibilidade e coesão. As regiões que se soltam do substrato apresentam um desenvolvimento diferenciado e formam um filme em geral mais espesso, com alta rugosidade e com morfologia mais desorganizada devido à falta de contato com o substrato cristalino. No entanto essas regiões são contínuas ao filme e não apresentam

trincas secundárias menores, mesmo quando se enrolam. Nas áreas em que o filme se desenvolve em contato com o substrato a morfologia do substrato FTO tem papel fundamental e há a formação de duas estruturas distintas, mas contínuas, como foi observado pelas imagens em STEM da secção transversal dos filmes. Nas regiões em que o filme está em contato direto com grãos de FTO a estrutura passa por processos de nucleação, crescimento e sinterização mais efetivos e se torna densa e fechada. As áreas vizinhas a essas regiões se desenvolvem a uma certa distância do substrato e apresentam uma estrutura menos densa, formada por grãos alongados e organizados em feixes. É provável que mesmo quando a resina é depositada já exista pontos em que o contato com o substrato seja maior, como os picos dos grãos, e pontos de menor contato, como o vale entre os grãos. No decorrer do tratamento térmico a densificação das áreas de maior contato geram tensões de tração sobre as áreas vizinhas, aumentando a presença de defeitos.

Nos filmes com quatro camadas praticamente não houve regiões de trincas e descolamentos, e as regiões de maior densificação apresentaram uma expressiva diminuição. Esses resultados são coerentes com o esperado, pois a cada deposição as trincas tendem a ser encobertas pela nova camada de resina e o filme sofre um processo de relaxamento térmico devido aos seguidos tratamentos térmicos [73]. A atenuação dos efeitos do substrato sobre a morfologia nos filmes com mais camadas também era esperado, uma vez que a partir da segunda camada a estrutura passa a se desenvolver sobre a camada anterior de mesma fase. O tratamento térmico feito nos substratos antes da deposição dos filmes diminuiu expressivamente a ocorrência de defeitos como trincas e descolamentos, principalmente nos filmes de uma camada, e possibilitou a obtenção de filmes com grande homogeneidade em áreas de até 2 cm<sup>2</sup>.

As propriedades ópticas dos filmes foram afetadas principalmente pelo número de camadas dos filmes. Os filmes de apenas uma camada apresentaram um perfil de absorção de luz que indica a presença de transições intermediárias que podem causar o aprisionamento de elétrons e prejudicar a fotocorrente obtida. Nos filmes de quatro camadas não há indícios de

transições intermediárias. Esse pode ser considerado mais um efeito do relaxamento térmico causado na estrutura dos filmes com quatro camadas.

As densidades de fotocorrente medidas indicaram que o efeito da dopagem com silício é mais expressiva nos filmes de uma camada e que características como a espessura e densidade de defeitos são determinantes no desempenho fotoeletroquímico do material. Ainda, os baixos valores de fotocorrente estão diretamente relacionados com o modo como os filmes se desenvolveram, formando vazios com o substrato e fazendo com que uma grande parte dos elétrons fotogerados no filme não tivesse condições de alcançar o substrato condutor, o que derrubou a fotoatividade.

## 5 Conclusões

Os filmes produzidos pelo método de *spin-coating* a partir de resinas poliméricas apresentaram alta homogeneidade morfológica e química, uma vez encontrados os parâmetros adequados para o processo, como a viscosidade da resina, tempo e velocidade de rotação, temperatura de tratamento térmico e espessura do filme. O tratamento térmico realizado no substrato antes do processo de deposição gerou uma diminuição expressiva na quantidade de defeitos como trincas e descolamento do filme devido a eliminação de umidade superficial e relaxamento de tensões do substrato de FTO. Devido à morfologia do substrato os filmes apresentaram duas regiões com estruturas diferentes, uma mais densa e de maior contato com o substrato, e outra menos densa composta por grãos alongados e de menor contato com o substrato. Esse feito foi visto principalmente nos filmes de uma camada. Nos filmes de quatro camadas os múltiplos tratamentos térmicos e a mudança de superfície (de FTO para hematita) diminuiu os efeitos do substrato sobre o filme. Em filmes em que ocorreram defeitos de descolamento uma terceira região foi formada, também composta por grãos alongados, no entanto com morfologia mais desorganizada e rugosa.

O uso de etanol como solvente se mostrou mais eficaz que a água (comparação com a literatura) na produção de filmes dopados, conseguindo manter o silício em solução sólida na estrutura da hematita e não segregando na superfície, como visto no caso da água. A dopagem com silício melhorou os resultados de densidade de fotocorrente dos filmes de uma camada e não provocou alterações na estrutura da hematita. Nos filmes de quatro camadas a melhora não foi vista devido à grande influência da espessura dos filmes.

A densidade de fotocorrente obtida pelos filmes é extremamente dependente da morfologia dos filmes e do substrato. A grande porcentagem de área do filme que não está em contato direto com o substrato é um dos principais fatores para as baixas densidades de corrente obtidas, devido a baixa mobilidade dos buracos na estrutura da hematita.



## 6 Sugestão para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que a morfologia do filme é essencial para a obtenção de boas propriedades, assim, a deposição de camadas intermediárias de metais ou outros óxidos, modificação da superfície do substrato, uso de outros dopantes, estudo de variação de temperatura de tratamento térmico e de substrato podem ser temas para trabalhos futuros.



## 7 Referências Bibliográficas

[1] KAY, A.;CESAR, I.;GRÄTZEL, M. New benchmark for water photooxidation by nanostructures  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p.15714-15721, 2006.

[2] SIVULA, K.;ZBORIL, R.;FORMAL, F.L.;ROBERT, R.;WEIDENKAFF, A.;TUCEK, J.;FRYDRYCH, J.;GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, 21, p.7436-7444, 2010.

[3] GRÄTZEL, M. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. **Philosophical Transactions of The Royal Society A**, v. 365, p.993-1005, 2007.

[4] TAN, T.;CHEN, Y. Review of study on solid particle solar receivers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p.265-276, 2010.

[5] PÉREZ-HERRANZ, V.;PÉREZ-PAGE, M.;BENEITO, R. Monitoring and control of a hydrogen production and storage system consisting of water electrolysis and metal hydrides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p.912-919, 2010.

[6] WINTER, C.-J. Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p.S1-S52, 2009.

[7] CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering An Introduction**. 5th. ed, New York, John Wiley, 2000.



[8] GRUNDMANN, M. **The Physics of Semiconductors**. 1st. ed, Berlin, Springer, 2006.

[9] Mineralogy Database - Hematite Mineral Data. **Disponível em:** [www.webmineral.com/](http://www.webmineral.com/). Acesso em 13 de Julho de 2010, v.

[10] IORDANOVA, N.;DUPUIS, M.;ROSSO, K.M. Charge transport in metal oxides: A theoretical study of hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, p.144305.1-144305.10, 2005.

[11] TURNER, J.E.;HENDEWERK, M.;SOMORIAL, G.A. The photodissociation of water by doped iron oxides: the unbiased p/n assembly. **Chemical Physics Letters**, v. 105, 6, p.581-585, 1983.

[12] DURET, A.;GRÄTZEL, M. Visible light-induced water oxidation on mesoscopic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  films made by ultrasonica spray pyrolysis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, 36, p.17184-17191, 2005.

[13] KADAM, L.D.;PATIL, P.S. Thickness dependent properties of sprayed cobalt oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, p.225-232, 2001.

[14] MARUSAK, L.A.;MESSIER, R.;WHITE, W.B. Optical absorption spectrum of hematite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  near IR to UV. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 41, p.981, 1980.

[15] GARDNER, R.F.G.;TANNER, D.W.;SWEETT, F. Electrical properties of alfa-ferric oxide.2. Ferric oxide of high purity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 24, p.1183, 1963.

[16] BOUMAZA, S.;BOUDJEMAA, A.;OMEIRI, S.;BOUARAB, R.;BOUGUELIA, A.;TRARI, M. Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Application to photocatalytic oxygen evolution. **Solar energy**, v. 84, p.715-721, 2010.

[17] BOLT, A.W. Electrochemistry of Semiconductors. **Bioanalytical Systems, Inc.**, v. 17, p.87-91, 1998.

[18] ARCHER, M.D.;NOZIK, A.J. **Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon conversion**. 1st. ed, Singapura, ICP, 2008.

[19] NOWOTNY, J.;SORRELL, C.C.;BAK, T.;SHEPPARD, L.R. Solar-hydrogen: Unresolved problems in solid-state science. **Solar Energy**, v. 78, p.593-602, 2005.

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

[21] WRIGHTON, M.S.;GINLEY, D.S.;WOLCZANSKI, P.T.;ELLIS, A.B.;MORSE, D.L.;LINZ, A. Photoassisted electrolysis of water by irradiation of a titanium dioxide electrode. **Proceeding of the National Academy of Sciences**, v. 72, 4, p.1518-1522, 1975.

[22] SCHRAUZER, G.N.;GUTH, T.D. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, 22, p.7189-7193, 1977.

[23] KAWAI, T.;SAKATA, T. Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> surfaces. **Chemical Physics Letters**, v. 72, 1, p.87-89, 1980.

[24] DAMME, H.V.;HALL, W.K. Photoassisted decomposition of water at the gas-solid interface of TiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, 15, p.4373-4374, 1979.

- [25] OSTERLOH, F.E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. **Chemistry of Materials**, v. 20, p.35-54, 2007.
- [26] TRYK, D.A.;FUJISHIMA, A.;HONDA, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, p.2363-2376, 2000.
- [27] ALEXANDER, B.D.;KULESZA, P.J.;RUTKOWSKA, I.;SOLARSKA, R.;AUGUSTYNSKI, J. Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p.2298-2303, 2008.
- [28] GLASSCOK, J.A.;BARNERS, P.R.F.;PLUMB, I.C.;SAVVIDES, N. Enhancement of photoelectrochemical hydrogen production from hematite thin films by the introduction of Ti and Si. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, 44, p.16477-16488, 2007.
- [29] GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p.338-344, 2001.
- [30] ZRIBI, A.;FORTIN, J. **Functional Thin Films and Nanostructures for Sensors**. 1st. ed, New York, Springer, 2009.
- [31] OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. 1st. ed, San Diego, Academic Press, 1992.
- [32] LEAL, S.H.B.D.S. **Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico**. 93 f. Tese (Doutorado em química inorgânica) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2006.

[33] PREDA, L.;COURSELLE, L.;DESPAX, B.;BANDET, J.;IANCULESCU, A. Structural Characteristics of RF-sputtered BaTiO<sub>3</sub> Thin Films. **Thin Solid Films**, v. 389, 1-2, p.43-50, 2001.

[34] BHARADWAJA, S.S.N.;KAUPANIDHI, S.B. Field Induced Dielectric Properties of Laser Ablated antiferroelectric (Pb<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.02</sub>)(Zr<sub>0.57</sub>Sn<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.05</sub>(0.98)O<sub>3</sub> Thin Films. **Applied Physics Letters**, v. 77, 25, p.4208-4210, 2000.

[35] YU, J.;DONG, X.M.;ZHAO, J.H.;ZHOU, W.L.;XIE, J.F.;ZHENG, Y.K.;LIU, G. C-V Characteristics of Ferroelectric Thin Films System with MF(I)S Structures on Si. **Journal of Inorganic Materials**, v. 14, 4, p.613-617, 1999.

[36] KAISER, U.;BROWN, P.D.;KHODOS, I.;HUMPHREYS, C.J.;SCHENK, H.P.D.;RICHTER, W. The Effect of Growth Condition on the Structured 2H-AIN Films Deposited on Si(111) by Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy. **Journal of Materials Research**, v. 14, 5, p.2036-2042, 1999.

[37] FERREIRA, F.F.;TABACNIKS, M.H.;FANTITNI, M.C.A.;FARIA, I.C.;GORENSTEIN, A. Electrochromic nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions. **Solid State Ionics**, v. 86-88, p.971-976, 1996.

[38] YOSHIMURA, K.;MIKI, T.;TANEMURA, S. Electrochromic properties of niobium oxide thin films prepared by DC magnetron sputtering. **Journal of Electrochemical Society**, v. 144, 9, p.2982-2985, 1997.

[39] DIGIULIO, M.;MANNO, D.;MICOCCI, G.;RELLA, R.;SICILIANO, P.;TEPORE, A. Growth and characterization of tin oxide thin films prepared by reactive sputtering. **Solar Energy Materials and Solcar Cells**, v. 31, p.235-242, 1993.

[40] HARDING, G.L.; WINDOW, B. DC magnetron reactively sputtering indium tin-oxide-hydrogen mixtures. **Solar Energy Materials**, v. 20, p.367-379, 1990.

[41] ROSÁRIO, A.V.D. **Investigação da Formação da Fase Óxido e Estudo da Influência da Microestrutura e Morfologia nas Propriedades Eletrocromicas de Filmes Finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. 80 f. Tese (Doutorado em Físico-Química - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2002.

[42] KAKIHANA, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, 7, p.55, 1996.

[43] PECHINI, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating methods using the same to form a capacitor. U.S. Patent n°3,330,697. v. 1967.

[44] PARIS, E.C. **Estudo da Influência do Sm e Er em Cerâmicas de PbTiO<sub>3</sub>**. 119 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2005.

[45] MAMBRINI, G.P. **Filmes finos de LaNiO<sub>3</sub> depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos**. 49 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2004.

[46] ALBARICI, V.C. **Síntese e Caracterização de Nanoilhas de PZT e BaTiO<sub>3</sub>**. 62 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2007.

[47] CÂMARA, M.S.C.D. **Síntese e Caracterização a Nível Nanométrico da Fase Li<sub>2</sub>(M)Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, M=Zn, Co e Ni pelo Método Pechini**. 66 f. Tese (Doutorado

em Físico-Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2004.

[48] MOTTA, F.V.D. **Estrutura e Propriedade Fotoluminescente do Titanato de Bário e Cálcio Obtido pelo Método de Polimerização de Complexos (MPC)**. 51 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

[49] PHAM, Q.N.;BOHNKÉ, C.;LOPEZ, M.-P.C.;BOHNKÉ, O. Synthesis and characterization of nanostructured fast ionic conductor  $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ . **Chemistry of Materials**, v. 18, p.4385-4392, 2006.

[50] LUURTSEMA, G.A. **Spin Coating for Rectangular Substrates**. 20 f. Thesis (Master of Science in Electrical Engineering) - Department of Electrical Engineering and Computer Sciences, University of California, 1997.

[51] ESCOTE, M.T.;PONTES, F.M.;LEITE, E.R.;LONGO, E.;JARDIM, R.F.;PIZANI, P.S. High oxygen-pressure annealing effects on ferroelectric and structural properties of  $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p.2186-2191, 2004.

[52] LEE, E.J.H.;PONTES, F.M.;LEITE, E.R.;LONGO, E.;VARELA, J.A.;ARAUJO, E.B.;EIRAS, J.A. Preparation and properties of ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  thin films produced by the polymeric precursor method. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p.1457-1459, 2000.

[53] PONTES, F.M.;LEITE, E.R.;LEE, E.J.H.;LONGO, E.;VARELA, J.A. Preparation, microstructural and electrical characterization of  $\text{SrTiO}_3$  thin films prepared by chemical route. **Journal European Ceramic Society**, v. 21, p.419-426, 2001.

[54] VASCONCELOS, J.S.;VASCONCELOS, N.S.L.S.;ZANETTI, S.M.;LEITE, E.R.;VARELA, J.A.;LONGO, E. Effect of the heat flux direction on electrical properties of  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films crystallized using a microwave oven. **Applied Surface Science**, v. 225, p.156-161, 2004.

[55] BOUQUET, V.;BERNARDI, M.I.B.;ZANETTI, S.M.;LEITE, E.R.;LONGO, E.;VARELA, J.A.;VIRY, M.G.;PERRIN, A. Epitaxially grown  $\text{LiNbO}_3$  thin films by polymeric precursor method. **Journal of Materials Research**, v. 15, p.2446-2453, 2000.

[56] ESCOTE, M.T.;PONTES, F.M.;LEITE, E.R.;VARELA, J.A.;JARDIM, R.F.;LONGO, E. Microstructural and transport properties of  $\text{LaNiO}_3$ -delta films grown on Si(111) by chemical solution deposition. **Thin Solid Films**, v. 445, 9, p.54-58, 2003.

[57] MAMBRINI, G.P.;LEITE, E.R.;ESCOTE, M.T.;CHIQUITO, A.J.;LONGO, E.;VARELA, J.A.;JARDIM, R.F. Structure, microstructural, and transport properties of highly oriented  $\text{LaNiO}_3$  thin films deposited on  $\text{SrTiO}_3$  (100) single crystal. **Journal of Applied Physics**, v. 102, 043708, 2007.

[58] PONTES, F.M.;LEITE, E.R.;MAMBRINI, G.P.;ESCOTE, M.T.;LONGO, E. Very large dielectric constant of highly oriented  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  thin films prepared by chemical deposition. **Applied Physics Letters**, v. 84, p.248-250, 2004.

[59] KENNEDY, J.H.;FRESE, K.W. Photooxidation of water at  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, 5, p.709-714, 1978.

[60] REDON, A.M.;VIGNERON, J.;HEINDL, R.;SELLA, C.;MARTIN, C.;DALBERA, J.P. Differences in the optical and photoelectrochemical behaviours of single-crystal and amorphous ferric oxide. **Solar Cells**, v. 3, 2, p.179-186, 1981.

- [61] CURRAN, J.S.;GISSLER, W. The different photoelectrochemical behavior of sintered and flame-oxidized  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 126, p.56-59, 1979.
- [62] MIYAKE, H.;KOZUKA, H. Photoelectrochemical properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  films prepared by sol-gel method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, 38, p.17951-17956, 2005.
- [63] VAYSSIERES, L.;RABENBERG, L.;MANTHIRAM, A. Aqueous chemical route to ferromagnetic 3-D arrays of iron nanorods. **Nano Letters**, v. 2, 12, p.1393-1395, 2002.
- [64] FORMAL, F.L.;GRÄTZEL, M.;SIVULA, K. Controlling photoactivity in ultrathin hematite films of solar water-splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 20, p.10, 2010.
- [65] SIVULA, K.;FORMAL, F.L.;GRÄTZEL, M.  $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  photoanodes for water splitting: a host scaffold, guest absorber approach **Chemistry of Materials**, v. 21, p.2862-2867, 2009.
- [66] SOUZA, F.L.;LOPES, K.P.;NASCENTE, P.A.P.;LEITE, E.R. Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: application in water splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, p.362-368, 2009.
- [67] MILLS, P.;SULLIVAN, J.L. A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 16, p.723-732, 1983.



[68] TAUC, J.;MENTH, A.;WOOD, D.L. Optical and magnetic investigations of the localized states in semiconducting glasses. **Physical Review Letters**, v. 25, 11, p.749-752, 1970.

[69] LIANG, Y.;ENACHE, C.S.;KROL, R.V.D. Photoelectrochemical characterization of sprayed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: influence of Si doping and SnO<sub>2</sub> Interfacial layer. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, p.1-7, 2007.

[70] CESAR, I.;SIVULA, K.;KAY, A.;ZBORIL, R.;GRÄTZEL, M. Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.772-782, 2009.

[71] SANCHEZ, H.L.;STEINFINK, H.;WHITE, H.S. Solid Solubility of Ge, Si, and Mg in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and photoelectric behavior. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 41, p.90-96, 1982.

[72] SOUZA, F.L.;LOPES, K.P.;LONGO, E.;LEITE, E.R. The influence of the film thickness of nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on water photooxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p.1215-1219, 2009.

[73] SONG, S.;DUA, J.;ARNOLD, C.B. Influence of annealing conditions on the optical and structural properties of spin-coated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glass thin films. **Optics Express**, v. 18, 6, 2010.