

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Estudo das propriedades ópticas em filmes finos de
 BiVO_4**

Antônia Danila Pereira de Lima

Pelotas, 2019

Antônia Danila Pereira de Lima

Estudo das propriedades ópticas em filmes finos de BiVO_4

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Fábio Teixeira Dias

Coorientador: Fabiano Mesquita da Rosa

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

L732e Lima, Antônia Danila Pereira de

Estudo das propriedades ópticas em filmes finos de Bivo4 / Antônia Danila Pereira de Lima ; Fábio Teixeira Dias, orientador ; Fabiano Mesquita da Rosa, coorientador. — Pelotas, 2019.

100 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Bivo4. 2. Fotoluminescência. 3. Filmes finos. I. Dias, Fábio Teixeira, orient. II. Rosa, Fabiano Mesquita da, coorient. III. Título.

CDD : 535.2

Antônia Danila Pereira de Lima

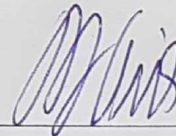
Título: Estudos das propriedades ópticas em filmes finos de BiVO_4

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física e Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 26 de abril de 2019

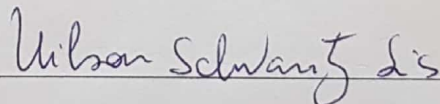
Banca examinadora:

Fábio Teixeira Dias (Orientador)



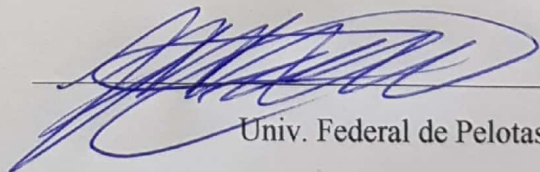
Univ. Federal de Pelotas

Wilson Schwantz Sias



Inst. Federal Sul-rio-grandense (Pelotas)

Pedro Lovato Gomes Jardim



Univ. Federal de Pelotas

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela saúde e por ter permitido concluir mais essa etapa nos estudos.

A minha família, pelo amor e apoio nos momentos difíceis .

Ao meu orientador, professor Dr. Fábio Teixeira Dias por todo apoio, paciência e ensinamentos ao longo deste trabalho.

Ao meu coorientador, Dr. Fabiano Mesquita da Rosa pela paciência, ensinamentos e pelo tempo disponibilizado para tirar dúvidas.

A todo os colegas que ajudaram de forma direta ou indireta no desenvolvimento deste trabalho, em especial a Isadora Brasil, Andrew Welvis e Jakeline Rabelo.

Ao professor Adriano Feil da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, pelo auxílio na preparação da síntese da solução de BiVO_4 usada neste trabalho.

Ao grupo CCAF-UFPEL, por disponibilizar o laboratório para a realização das amostras.

Aos professores Milton André Tumelero e Marcelo Barbalho Pereira e aos técnicos Paulo e Júlio do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, pelas medidas de fotoluminescência, transmissão óptica, perfilometria e microscopia eletrônica de varredura.

A Dra. Águeda Turatti e ao técnico de laboratório Rudmar Krumreick, da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, pelas medidas de MEV e EDS realizadas no laboratório do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-Sul).

Aos professores do curso de Física, pelas aulas ministradas.

Ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de estudo.

A CAPES, pelo financiamento da bolsa de estudos.

RESUMO

LIMA, Antônia Danila Pereira, **Estudo das propriedades ópticas em filmes finos de BiVO₄** 2019, 98p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Neste trabalho foram investigadas as propriedades óticas em amostras semicondutoras de BiVO₄, utilizando a técnica de fotoluminescência em baixas temperaturas, no intervalo de 16 K a 300 K. As soluções de vanadato de bismuto (BiVO₄) foram preparadas através do método de decomposição orgânica em metal (MOD) e a deposição dos filmes finos foi feita pelo método de dip-coating. O processo de deposição foi repetido diversas vezes, obtendo dessa forma amostras com 5, 10, 15, 17, 20, 30 e 40 deposições. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico em um forno a 350° C por 10 minutos, com o objetivo de alcançar a fase monoclinica do semicondutor. Amostras sem tratamento térmico também foram preparadas, obtendo-se dessa forma a fase tetragonal. Com a caracterização morfológica das amostras foi possível observar a presença de defeitos semelhantes a poros com diâmetro médio de aproximadamente 4 μm. Através das medidas de microscopia ótica realizadas no substrato, foi constatado que essas estruturas semelhantes a poros possivelmente foram induzidas pelo substrato. Medidas de MEV foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, onde foi possível observar aglomerados de nanopartículas com formas e tamanhos distintos, distribuídos de forma inhomogênea e com tamanhos que variam de 0,03 μm até 0,15 μm. Medidas de perfilometria foram realizadas nas proximidades das bordas do filme. O comportamento da sonda pode ser dividido em 3 regiões. Através da extrapolação do comportamento dessas regiões foram determinadas as espessuras dos filmes. As espessuras dos filmes finos obtidas para as amostras com 1 (uma), 5 e 40 deposições de BiVO₄ foram de aproximadamente 0,023 μm, 0,41 μm e 0,97 μm, respectivamente. Medidas de difração de raios - X foram realizadas a fim de determinar a estrutura cristalina presente nos filmes de vanadato de bismuto. Para a amostra com 20 deposições de BiVO₄ apresentou picos de difração de Bragg relacionados a fase cristalográfica monoclinica, embora também tenha sido observado a presença de um pico relacionado a fase tetragonal de baixa intensidade. Para as amostras com 15 e 17 deposições de BiVO₄ foram obtidos resultados semelhantes. Medidas de fotoluminescência foram realizadas em uma amostra com 20 deposições consecutivas de BiVO₄ em baixas temperaturas. A análise dos resultados dá indícios que os picos observados no espectro de fotoluminescência estão associados a uma recombinação radioativa de elétron e lacuna no filme de BiVO₄. A largura da banda proibida encontrada na literatura para o BiVO₄, com estrutura monoclinica, é de aproximadamente 2,4-2,5 eV. O pico de mais alta energia, em torno de 2,28 eV, é muito próximo do valor da banda proibida encontrado na literatura. As emissões de energias em torno de 1,65 eV e 1,68 eV ocorreram em temperaturas inferiores à 100 K e 50 K, respectivamente. Para temperaturas superiores a essas, a recombinação entre elétrons e lacunas dão origem a um fônon, sugerindo que a energia dos excitons seja dissipada na rede cristalina. Os picos de energias em torno de 3,2 eV, 3,3 eV e 3,35 eV, possuem energias superiores ao gap do semicondutor esperado para qualquer uma das estruturas cristalográficas do BiVO₄. Os resultados obtidos nos levam

a suposição que esses picos possam estar relacionados a presença de uma fase secundária formada por um composto diferente do vanadato de bismuto, sugerindo ser um óxido de bismuto provavelmente o $\text{BiO}(\text{COOH})$.

Palavras-chave: BiVO_4 , fotoluminescência, filmes finos.

ABSTRACT

LIMA, Antônia Danila Pereira, **Study of optical properties in thin films of BiVO₄** 2019, 98p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

In this work the optical properties were investigated in BiVO₄ semiconductor samples, using the low temperatures photoluminescence technique, in the range of 16 K to 300 K. The bismuth vanadate solutions (BiVO₄) were prepared by the organic metal decomposition method (MOD) and the deposition of the thin films was done by dip-coating method. The deposition process was repeated several times, obtaining samples with 5, 10, 15, 17, 20, 30 and 40 depositions. The samples were submitted to a heat treatment in a furnace at 350° C for 10 minutes, in order to reach the monoclinic phase of the semiconductor. Samples with no heat treatment were also prepared, obtaining the tetragonal phase. By morphological characterization it was possible to observe the presence of defects similar to pores with approximately 4 μm diameter average. From optical microscopy measurements performed on the substrate, it was found that these pore-like structures were possibly induced by the substrate. MEV measurements were performed using a scanning electron microscope, where it was possible to observe different shapes and sizes of nanoparticles agglomerates, distributed in an inhomogeneous way and sizes varying from 0.03 μm to 0.15 μm. Profilometry measurements were performed near the film edges. The probe behavior can be divided into 3 regions. By the extrapolation of the behavior of these regions the thickness of the films was determined. The thin film thicknesses obtained for the 1, 5 and 40 BiVO₄ depositions were approximately 0.023 μm, 0.41 μm and 0.97 μm, respectively. X - ray diffraction measurements were performed in order to determine the crystalline structure. For the sample with 20 BiVO₄ depositions Bragg diffraction peaks related to the monoclinic crystallographic phase were found, although it was also observed the presence of a peak related to tetragonal phase of low intensity. Similar results were obtained for the 15 and 17 BiVO₄ depositions. Photoluminescence measurements were performed in a sample with 20 consecutive depositions of BiVO₄ at low temperatures. The observed peaks in the photoluminescence spectrum are associated to a radioactive electron recombination and gap in the BiVO₄ film. The width of the gap found in the literature for BiVO₄, with a monoclinic structure, is approximately 2.4-2,5 eV. The highest energy peak, around 2.28 eV, is very close to the gap value found in the literature. Energy emissions around 1.65 eV and 1.68 eV occurred at temperatures below 100 K and 50 K, respectively. For temperatures above these, a recombination process gives rise to a phonon, suggesting that the energy of the excitons is dissipated in the crystalline lattice. The energy peaks around 3.2 eV, 3.3 eV and 3.35 eV, have energies higher than the expected semiconductor gap for any of the crystallographic structures of BiVO₄. The results obtained lead us to assume that these peaks may be related to the presence of a secondary phase formed by a compound other than bismuth vanadate, suggesting being a bismuth oxide, such as BiOCOOH.

Keywords: BiVO₄ , photoluminescence, thin films.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

1 O SISTEMA BiVO₄	21
1.1 Breve Histórico	21
1.1.1 Estrutura do BiVO ₄	22
1.1.2 Características Principais	25
1.1.3 Processos de Síntese do BiVO ₄	26
1.2 Resultados Experimentais	30
1.2.1 Propriedades Ópticas	30
1.2.2 Propriedades Elétricas	32
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	35
2.1 Características dos Materiais Semicondutores	35
2.1.1 Tipos de Semicondutores	36
2.1.2 Comportamento Elétrico	38
2.1.3 Comportamento Óptico	39
2.2 Fotoluminescência (FL)	41
2.2.1 Fotoluminescência em Semicondutores	41
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	49
3.1 Preparação da Solução	49
3.1.1 Método de Dip-Coating	51
3.1.2 Preparação dos Filmes Finos	53
3.2 Caracterizações	57
3.2.1 Microscopia Óptica	57
3.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV	58
3.2.3 Perfilometria Mecânica	61
3.2.4 Difração de Raios-X (DRX)	61
3.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência	62
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	65
4.1 Análise de Microscopia Óptica	65
4.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	67
4.3 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva	69

4.4	Análise de Perfilometria Mecânica	70
4.5	Análise de difração de raios - X	74
4.6	Análise de Fotoluminescência (FL)	76
4.6.1	Dados Brutos	76
4.6.2	Análise dos Dados	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		95

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Em i) estrutura do BiVO_4 e ii) estrutura do BiAsO_4	21
1.2 Estrutura cristalina monoclnica do BiVO_4 em (a), (b) representao das estruturas do VO_4 tetraedrico em azul e do BiO_8 dodecaedrico em roxo, em (c) vista superior da estrutura, e em (d) vista lateral.	23
1.3 Estrutura cristalina tetragonal BiVO_4 em (a) e estrutura tipo zirconita (zircon) em (b). Em roxo: bismuto, vermelho: vanadio e cinza: oxigenio. A coordenacao local dos ions de bismuto e vanadio em (c) estrutura scheelita tetragonal, (d) estrutura scheelita monoclnica e (e) estrutura tipo zirconita (zircon).	24
1.4 Esquema da transicao de fase do BiVO_4	24
1.5 Esquema da estrutura de bandas, do tipo zirconita e scheelita monoclnica do BiVO_4 respectivamente.	26
1.6 Imagem de microscopia eletrnica de varredura para uma amostra de BiVO_4 sintetizada pelo metodo de co-precipitacao.	27
1.7 Imagem de microscopia eletrnica de varredura para uma amostra de BiVO_4 sintetizada pelo metodo eletroquimico.	28
1.8 Imagem de microscopia eletrnica de varredura para amostras de BiVO_4 com diferentes valores de pH, em a) pH 1, em b) pH 4 e em c) pH 9 sintetizada pelo metodo hidrotermal.	29
1.9 Imagem de MEV para uma amostra de BiVO_4 sintetizada pelo metodo de decomposicao organica em metal (MOD).	30
1.10 Em (a) coeficiente de absorcao e (b) o indice de refracao, para diferentes vetores de polarizacao, como funcao da energia dos fotons para a scheelita monoclnica BiVO_4	31
1.11 Em (a) a parte imaginaria e (b) a parte real, das funcoes dielétricas para vetores de polarizacao, como funcao da energia do foton da scheelita monoclnica BiVO_4	32
1.12 Em (a) temos curvas da I-V para um feixe de nanofitas de BiVO_4 expostas a luz, em (b) a curva da condutividade vs. comprimento de onda, em (c) as curvas da I-V medidas sob iluminacao e no escuro, e em (d) a representacao fotocondutora do dispositivo durante a ativacao/desativacao da luz.	33
2.1 Representacao da estrutura de bandas de um material isolante e de um semicondutor.	35
2.2 Comportamento de uma lacuna na banda de valencia e de um elétron na banda de conducao na presenca de um campo elétrico aplicado.	36

2.3	Representação de uma rede cristalina de silício dopado com um átomo de alumínio.	37
2.4	Representação da rede cristalina de silício dopado por um átomo de fósforo.	37
2.5	Uma junção <i>p-n</i> formado por um semiconductor dopado com átomos do tipo <i>p</i> de um lado e do outro com átomos do tipo <i>n</i> em (a), e em (b) a difusão dos elétrons, formando as cargas espaciais.	38
2.6	Representação do mecanismo de absorção de um fóton para materiais não metálicos.	39
2.7	Representação da emissão de um fóton de luz através da transição direta de elétrons.	40
2.8	Representação da transmissão de luz em um meio transparente, onde há reflexo nas faces frontal e posterior, assim como a absorção no meio do material.	41
2.9	Representação do processo de fotoluminescência em três etapas: (a) absorção, (b) relaxamento, e (c) recombinação radiativa com emissão de fótons.	42
2.10	Representação do processo de recombinação de um par de elétron-lacuna na fotoluminescência.	43
2.11	Representação do processo de transição direta.	44
2.12	Representação do processo de transição indireta.	44
2.13	Espectro de fotoluminescência em baixa temperatura (T=10 K) para uma amostra de arseneto de gálio (GaAs).	45
2.14	Espectro de fotoluminescência em baixa temperatura (T=10 K) para o composto GaP _{1-x} N _x (x = 0,05%).	46
2.15	Espectro de fotoluminescência de excitação em baixa temperatura (T=5 K) para uma amostra de GaAs.	47
3.1	Bi(NO ₃) ₃ nitrato de bismuto III, VO(acac) ₂ acetilacetato de vanadila, acetil acetona (purificado) e ácido acético (glacial), respectivamente.	49
3.2	Solução de vanadato de bismuto sintetizada pelo método MOD.	50
3.3	Solução de vanadato de bismuto degradada devido a umidade do ambiente e oxidação.	50
3.4	Esquema das etapas do método dip-coating: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação.	51
3.5	Equipamento utilizado na técnica dip-coating.	52
3.6	Ilustração do equipamento de dip-coater.	52
3.7	Tratamento de limpeza das lâminas variando os agentes de limpeza.	53
3.8	Processo de limpeza das lâminas.	54
3.9	Amostras de BiVO ₄ variando o parâmetro de deposição.	54
3.10	Amostras com 5, 10, 15,17, 20, 30 e 40 deposições de BiVO ₄ levadas a tratamento térmico há 350 °C, respectivamente.	55

3.11	Amostras com uma deposição de BiVO_4 variando o tempo no forno em 5, 10, 25, 45 minutos e 1 hora, respectivamente.	56
3.12	Amostras com 1, 5 e 30 deposições de BiVO_4 sem tratamento térmico.	57
3.13	Microscópio óptico da marca OLYMPUS - BX51M pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.	58
3.14	Estrutura do microscópio eletrônico de varredura.	59
3.15	Microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL - JIB4500, pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.	59
3.16	Equipamento da marca Denton Vacuum utilizado para revestimento da camada de ouro.	60
3.17	Microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL - JSM6610 LV acoplado com EDS pertencente ao CEME-Sul da FURG.	60
3.18	Perfilômetro da marca AMBÍOS TECHNOLOGY XP-2 pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.	61
3.19	Difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance.	62
3.20	Esquema do equipamento de fotoluminescência.	63
3.21	Equipamento utilizado para as medidas de fotoluminescência.	64
4.1	Imagens de microscopia óptica para uma amostra de BiVO_4 com uma deposição sem tratamento térmico em (a), e com tratamento térmico de 1 hora a 350 °C em (b). Região próxima à borda do filme com 1 deposição sem tratamento térmico apresentada em (c), com a região do substrato apresentada em (d).	65
4.2	Imagem de microscopia óptica para a amostra com 20 deposições de BiVO_4 em a). A ampliação da região destacada em (a) foi feito usando-se microscopia óptica em (b), microscopia de contraste por interferência diferencial (CID) em (c) e microscopia de campo escuro em (d).	66
4.3	Imagens de microscopia óptica para amostras de BiVO_4 com 1 (uma) deposição em (a), com 20 deposições em (b) e com 40 deposições em (c).	67
4.4	Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme com 17 deposições de BiVO_4 , onde podem ser vistos aglomerados de partículas distribuídos de forma inomogênea.	67
4.5	Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra com 20 deposições de BiVO_4 , onde podem ser vistos aglomerados de partículas distribuídos de forma inomogênea.	68
4.6	Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra com 20 deposições de BiVO_4 , com partículas variando de 0,03 μm à 0,13 μm	68
4.7	Espectro de energia dispersiva realizada no substrato. O inserto mostra a imagem de MEV da região onde foi realizado a medida de EDS no substrato.	69

4.8	Espectro de energia dispersiva para o filme com 20 deposições de BiVO ₄ , onde é possível observar a presença dos elementos esperados para o composto. O inserto mostra a imagem de MEV da região onde foi realizada a medida de EDS.	70
4.9	Medida de perfilometria para um filme com 1 (uma) deposição de BiVO ₄ e tratamento térmico de 1h.	71
4.10	Medida da espessura (e) em função do deslocamento (x) para um filme com 5 deposições de BiVO ₄ , os números 1, 2, 4 e 5 indicam a sucessão de deposições realizadas nessa amostra. A letra “i” assinala o local onde um ponto de inflexão, o qual sugere a superposição das bordas da terceira e quarta deposições.	72
4.11	Medida de perfilometria para uma amostra de BiVO ₄ com 40 deposições, com espessura de aproximadamente 0,97 μm em (a) e há algumas depressões apresentadas em (b).	73
4.12	Relação da espessura obtida com o auxílio da técnica de perfilometria, em função do número de deposições de BiVO ₄ .	74
4.13	Difratograma de raios-X da amostra com 20 deposições de BiVO ₄ . Os picos de difração relacionados as fases cristalográficas tetragonal e monoclinica estão indicadas na figura com as letras “M” e “T”, respectivamente. Os picos de menor intensidade podem ser vistos melhor no inserto.	75
4.14	Difratograma de raios-X para filmes com 15 e 17 deposições de BiVO ₄ . Os picos de difração para as fases cristalográficas monoclinica e tetragonal encontrados no composto BiVO ₄ estão indicados pelas letras “M” e “T”, respectivamente. O asterisco indica as posições dos picos de difração não esperados para nenhuma das fases conhecidas do composto de BiVO ₄ .	76
4.15	Medidas representativas de fotoluminescência para uma amostra com 20 deposições de BiVO ₄ em três diferentes temperaturas. As setas na figura indicam algumas discontinuidades geradas pela rotação do monocromador.	77
4.16	Medidas representativas de fotoluminescência realizadas apenas no substrato para três diferentes temperaturas.	77
4.17	Medidas de fotoluminescência normalizadas para uma amostra com 20 deposições de BiVO ₄ em diferentes temperaturas no intervalo de 16 K a 300 K. O “x” indica a emissão de um éxciton livre e “L” indica a emissão de um éxciton ligado.	79
4.18	Medida de transmissão óptica realizada na amostra com 20 deposições de BiVO ₄ em temperatura ambiente. O valor do gap semiconductor (2,47 eV) foi obtido através da extrapolação do regime de altas energias para intensidade nula.	80
4.19	Ilustração da remoção do background para as medidas de fotoluminescência realizadas em uma amostra com 20 deposições de BiVO ₄ .	81

4.20	Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, indicado pela seta, em torno do pico com $E= 2,024$ eV para algumas isotermas.	82
4.21	Medidas de fotoluminescência normalizadas para uma amostra com 20 deposições de BiVO_4 em diferentes temperaturas, no intervalo de 16 K a 300 K. [A,X] indica a emissão de um éxciton ligado para um aceitador ionizado e [D,X] para um doador ionizado. Os índices $[\text{Bi}]_V$ e V_{int} referem-se à formação dos estados eletrônicos originados pela presença de um Bi no sítio do V e um V intersticial, respectivamente.	83
4.22	Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, em torno do pico com $E= 1,652$ eV para algumas isotermas.	84
4.23	Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, em torno dos picos com $E= 1,675$ eV e $E= 1,679$ eV.	84
4.24	Evolução da intensidade dos picos em função da temperatura para valores fixos de energia, em (a) 1,652 eV, (b) 1,675 eV e (c) 1,679 eV.	85
4.25	Medidas de fotoluminescência normalizadas para uma amostra com 20 deposições de BiVO_4 em diferentes temperaturas, no intervalo de 16 K a 300 K.	86
4.26	Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, em torno do pico com $E= 3,30$ eV.	87
4.27	Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, em torno do pico com $E= 3,35$ eV.	87
4.28	Evolução da intensidade dos picos em função da temperatura para valores fixos de energia, em (a) 3,30 eV e em (b) 3,35 eV.	88
4.29	Diagrama de níveis de energia resumindo os resultados obtidos neste trabalho.	89

INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste trabalho é investigar as propriedades ópticas em amostras de BiVO_4 , onde os objetivos específicos são os seguintes:

- Depositar filmes finos usando a técnica de dip-coating;
- Sintetizar filmes finos de BiVO_4 com diferentes espessuras;
- Estabilizar o sistema nas fases monoclinica e tetragonal;
- Investigar as propriedades ópticas em baixas temperaturas (de 16 K a 300 K).

O vanadato de bismuto (BiVO_4) ocorre na natureza na forma do mineral pucherita, apresentando uma estrutura cristalina ortorrômbica. Ele pode ser sintetizado, sendo que pode apresentar três tipos de estruturas, a estrutura scheelita e a tipo zirconita (zircon). A estrutura scheelita pode apresentar a fase cristalina tetragonal ou monoclinica, enquanto que a tipo zirconita apresenta uma estrutura cristalina tetragonal.

O vanadato de bismuto vem sendo bastante estudado nos últimos tempos por apresentar inúmeras propriedades interessantes. Dentre elas a que mais chama atenção é sua elevada atividade fotocatalítica e fotoeletrocatalítica, sendo um candidato promissor para fotoanodos, os quais podem ser aplicados na quebra parcial da molécula de água para geração de hidrogênio e oxigênio, bem como na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso.

Por outro lado, ainda são pouco conhecidas as propriedades ópticas do semicondutor BiVO_4 , sendo que grande parte dos trabalhos são a nível teórico, sendo que os trabalhos experimentais encontrados são voltados na sua maioria para a aplicação do material, o que nos motiva a realizar o estudo dessas propriedades básicas.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos:

O capítulo 1 apresenta um breve histórico do sistema BiVO_4 , sua estrutura cristalina, os métodos de síntese para a obtenção do composto, as propriedades ópticas e elétricas encontradas na literatura, além de alguns exemplos de aplicações tecnológicas.

O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica, abordando as características dos materiais semicondutores, os tipos de semicondutores, o comportamento ótico e elétrico, e a fotoluminescência em semicondutores de modo geral.

O capítulo 3 aborda as técnicas experimentais utilizadas para preparação da solução e dos

filmes finos, assim como a descrição dos equipamentos utilizados para as caracterizações das amostras investigadas.

No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização morfológica e da análise de EDS, bem como os resultados obtidos através das medidas de difração de raios-X. Além disso, serão apresentados os resultados das medidas de fotoluminescência realizadas em amostras de BiVO_4 com 20 deposições para diversas temperaturas. Ao final serão apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

1 O SISTEMA BiVO_4

1.1 Breve Histórico

O vanadato de bismuto (BiVO_4) ocorre naturalmente como mineral pucherite, o qual é conhecido há bastante tempo, sendo muito investigado desde então.

Em 1936, De Jong e De Lange [1], fizeram um estudo da estrutura do mineral pucherite BiVO_4 , utilizando radiação $\text{Fe K}_{\alpha\&\beta}$, onde obtiveram os seguintes valores para os eixos cristalográficos: $a = 5,38 \text{ \AA}$; $b = 5,04 \text{ \AA}$; $c = 11,98 \text{ \AA}$. Assumiram a célula ser ortorrômbica, porém, devido à falta de material adequado não conseguiram determinar o grupo espacial do BiVO_4 [1].

Em 1952, Qurashi e Barnes [2] fizeram um estudo preliminar da estrutura do vanadato de bismuto, determinando a estrutura da célula unitária como ortorrômbica, com os valores dos eixos cristalográficos $a = 5,33 \text{ \AA}$; $b = 5,06 \text{ \AA}$; $c = 12,02 \text{ \AA}$. O grupo espacial foi estabelecido como Pnca (D_{2h}^{14}).

Qurashi e Barnes compararam a estrutura do mineral pucherite com o arsenato de bismuto tetragonal (BiAsO_4). A Figura 1.1, mostra a estrutura do BiVO_4 e do BiAsO_4 [2].

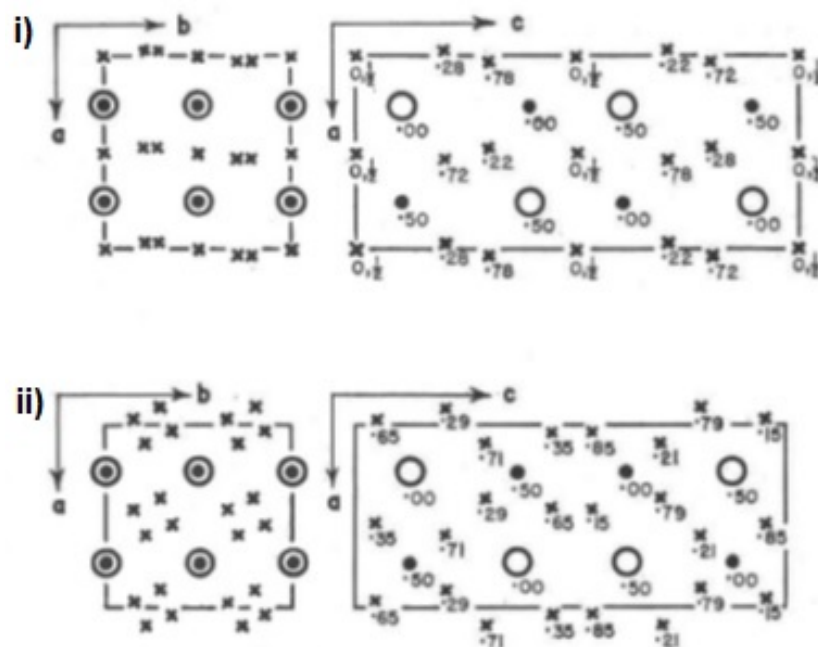


Figura 1.1 - Em i) estrutura do BiVO_4 e ii) estrutura do BiAsO_4 .

Fonte: Adaptado de [2].

Em 1963, Roth e Waring [3] realizaram um estudo da estrutura do BiVO_4 , onde os compostos $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ foram calcinados a $220\text{ }^\circ\text{C}$, com posterior tratamento térmico por 16 horas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e meia. Esse processo, segundo os autores, mostrou apenas uma reação parcial. As amostras aquecidas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas, $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, apresentaram apenas uma fase, sendo diferente da estrutura do mineral, pucherita. Esta fase apresentava uma forma monoclinica do tipo scheelita, identificada por difração de raios-x [3].

Os autores também obtiveram o BiVO_4 a partir da precipitação de soluções de Na_3VO_4 e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, o qual apresentou uma estrutura do tipo zirconita tetragonal. A estrutura do tipo zirconita tetragonal transformou-se irreversivelmente na forma monoclinica, entre as temperaturas de 400° a 500°C . Os autores obtiveram as densidades das células unitárias para cada estrutura, sendo que a tipo zirconita foi $6,25\text{ g/cm}^3$, para a monoclinica $6,98\text{ g/cm}^3$ e para a forma natural do mineral pucherita foi $6,63\text{ g/cm}^3$ [3].

1.1.1 Estrutura do BiVO_4

Como dito anteriormente, o vanadato de bismuto (BiVO_4) ocorre na natureza na forma do mineral pucherita, com estrutura cristalina ortorrômbica. Ele pode ser sintetizado em laboratório, e apresentar três tipos de estruturas, a estrutura tipo zirconita tetragonal e a estrutura scheelita monoclinica ou tetragonal [4,5].

A tipo zirconita apresenta estrutura cristalina tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4_1/a$ com $a = b = 7,303\text{ \AA}$ e $c = 6,584\text{ \AA}$, enquanto que a scheelita pode apresentar estrutura cristalina monoclinica pertencente ao grupo espacial $C2/c$ com $a = 7,2472\text{ \AA}$, $b = 11,6972\text{ \AA}$ e $c = 5,0898\text{ \AA}$, ou ainda estrutura cristalina tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4_1/a$ com $a = b = 5,1470\text{ \AA}$ e $c = 11,7216\text{ \AA}$ [4,6].

A Figura 1.2 (a), apresenta a estrutura cristalina monoclinica do BiVO_4 , contendo 4 átomos de vanádio (V), 4 átomos de bismuto (Bi) e 16 átomos de oxigênio (O) na sua célula unitária [6].

A unidade estrutural básica é formada pelo VO_4 tetraédrico e pelo BiO_8 dodecaédrico, conforme Figura 1.2 (b), onde o vanádio é cercado por 4 átomos de oxigênio formando o VO_4 e o bismuto é cercado por 8 átomos de oxigênio formando o BiO_8 . O BiO_8 forma cadeias paralelas na direção $[110]$ compartilhando uma borda e o VO_4 compartilha com o BiO_8 um átomo de oxigênio. A Figura 1.2 (c) e (d) mostram a vista superior e a vista lateral da estrutura, respectivamente [6].

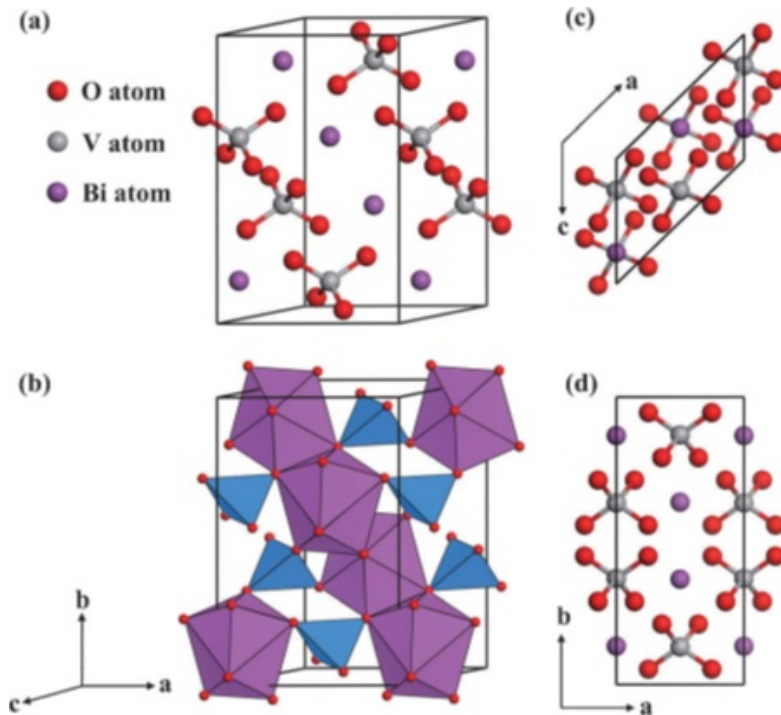


Figura 1.2 - Estrutura cristalina monoclínica do BiVO_4 em (a), (b) representação das estruturas do VO_4 tetraédrico em azul e do BiO_8 dodecaédrico em roxo, em (c) vista superior da estrutura, e em (d) vista lateral.

Fonte: [6].

Na estrutura scheelite tetragonal, representada na Figura 1.3 (a), cada átomo de oxigênio é ligado a dois átomos de bismuto e um vanádio, formando uma estrutura tridimensional. A diferença entre a estrutura scheelite monoclínica e tetragonal está na localização dos íons de bismuto e vanádio, que são mais distorcidos na estrutura monoclínica. Enquanto a estrutura scheelite monoclínica apresenta 2 comprimentos de ligação vanádio-oxigênio diferentes, $1,77 \text{ \AA}$ e $1,69 \text{ \AA}$ Figura 1.3 (d), a estrutura scheelite tetragonal apresenta 4 comprimentos de ligação vanádio-oxigênio iguais de $1,72 \text{ \AA}$ Figura 1.3 (c) [4].

A Figura 1.3 (b) mostra a estrutura do tipo zirconita, onde o vanádio é estabilizado por 4 átomos de oxigênio e o bismuto é coordenado por 8 átomos de oxigênio. Entretanto, o bismuto está rodeado por seis estruturas de VO_4 (Figura 1.3 (e)), devido duas estruturas de VO_4 fornecerem dois átomos de oxigênio para o bismuto [4].

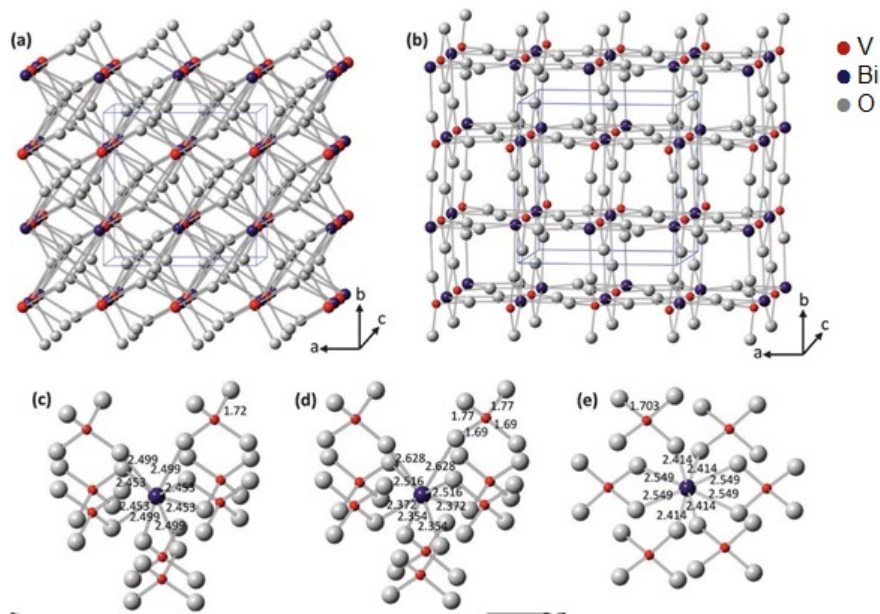


Figura 1.3 - Estrutura cristalina tetragonal BiVO_4 em (a) e estrutura tipo zirconita (zircon) em (b). Em roxo: bismuto, vermelho: vanádio e cinza: oxigênio. A coordenação local dos íons de bismuto e vanádio em (c) estrutura scheelita tetragonal, (d) estrutura scheelita monoclinica e (e) estrutura tipo zirconita (zircon).

Fonte: Adaptado de [4].

Quando o BiVO_4 tipo zirconita é submetido a um tratamento térmico entre 670 K e 770 K, ocorre uma transição de fase irreversível passando para estrutura scheelite monoclinica. A transição de fase da estrutura monoclinica para a tetragonal ocorre de forma reversível em aproximadamente 528 K (Figura 1.4) [4, 5, 7].

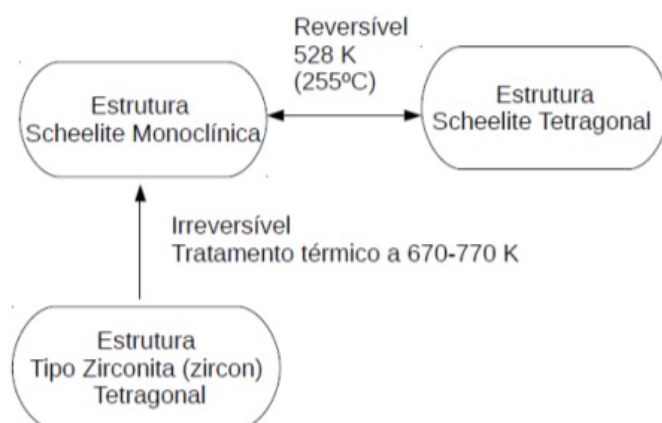


Figura 1.4 - Esquema da transição de fase do BiVO_4 .

Fonte: Adaptado de [7]

1.1.2 Características Principais

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um semicondutor do tipo n composto por elementos de baixo custo. É um candidato promissor para fotoanodos, devido apresentar um pequeno valor para a banda proibida capaz de absorver parte da luz visível [4, 6]. Além disso, apresenta uma alta atividade fotocatalítica e fotoeletrocatalítica, podendo ser aplicado para quebra parcial da molécula de água para geração de hidrogênio e oxigênio, e para degradação de compostos orgânicos em meio aquoso [4, 6]. Além disso, apresenta outras propriedades, como condutividade iônica, ferroelasticidade [5, 8] e efeito fotocromico. O primeiro trabalho utilizando o vanadato de bismuto como fotocatalisador foi relatado por Kudo e colaboradores em 1998 [4, 9].

A propriedade fotocatalítica do vanadato de bismuto está relacionada a sua estrutura cristalina. A estrutura scheelita monoclinica apresenta maior atividade fotocatalítica que a scheelita tetragonal e a estrutura tipo zirconita. Esse efeito ocorre principalmente devido a absorção do fóton na estrutura scheelita do BiVO_4 , porque a energia necessária do elétron para transpor a banda proibida da estrutura scheelita monoclinica situa-se entre 2,4 a 2,5 eV, e da estrutura tipo zirconita situa-se entre 2,9 e 3,1 eV [4, 6, 7, 9–11].

As estruturas scheelita monoclinica e tetragonal apresentam praticamente o mesmo valor de energia para a banda proibida. A estrutura da scheelita monoclinica é semelhante à da scheelita tetragonal, a diferença entre ela é uma leve distorção na estrutura scheelita monoclinica. Segundo Tokunaga e colaboradores [7], essa leve distorção proporciona uma melhora nas propriedades fotocatalíticas da estrutura.

A transição eletrônica na estrutura tipo zirconita ocorre do orbital 2p do átomo de oxigênio para o orbital 3d do átomo de vanádio, sendo capaz de absorver apenas luz ultravioleta. Na estrutura scheelita monoclinica essa transição eletrônica pode ocorrer do orbital 2p do átomo de oxigênio para o orbital 3d do átomo de vanádio ou do orbital 6s do átomo de bismuto para o orbital 3d do átomo de vanádio, capaz de absorver luz ultravioleta e visível, conforme ilustrado na Figura 1.5 [4, 6–8, 10, 11].

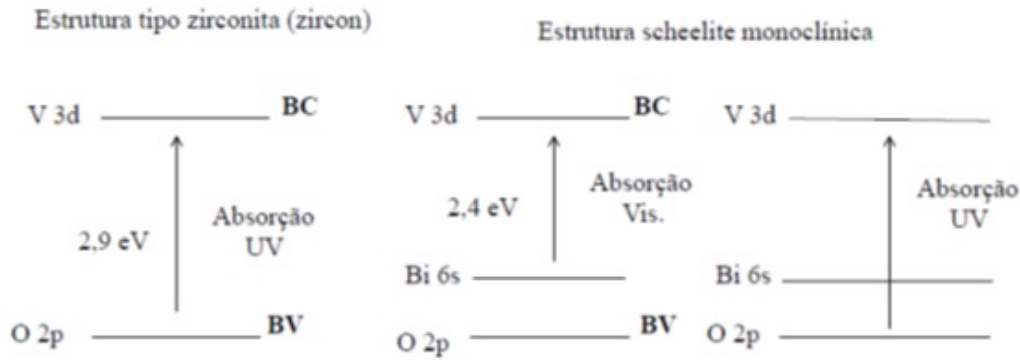


Figura 1.5 - Esquema da estrutura de bandas, do tipo zirconita e scheelita monoclinica do BiVO_4 respectivamente.

Fonte: Adaptado de [8]

1.1.3 Processos de Síntese do BiVO_4

A síntese do BiVO_4 pode ser realizada de diversas maneiras, sendo o método da decomposição orgânica em metal (MOD) um dos mais usados [12, 13]. Na literatura são encontrados outros métodos de síntese, como co-precipitação [7], eletroquímica [4], deposição em fase gasosa [4], hidrotermal [11], entre outros.

Na síntese de co-precipitação uma solução aquosa de íons metálicos é preparada. Como exemplo, Tokunaga e colaboradores [7] utilizaram $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em HNO_3 concentrado que depois de misturados, foi adicionado uma base de Na_2CO_3 ou NaHCO_3 , formando o BiVO_4 pela precipitação [7]. A Figura 1.6 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para o BiVO_4 segundo os autores, a estrutura apresentou uma boa cristalização com partículas da ordem de $0,2 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$, sendo que algumas partículas apresentaram a forma de placas [7].

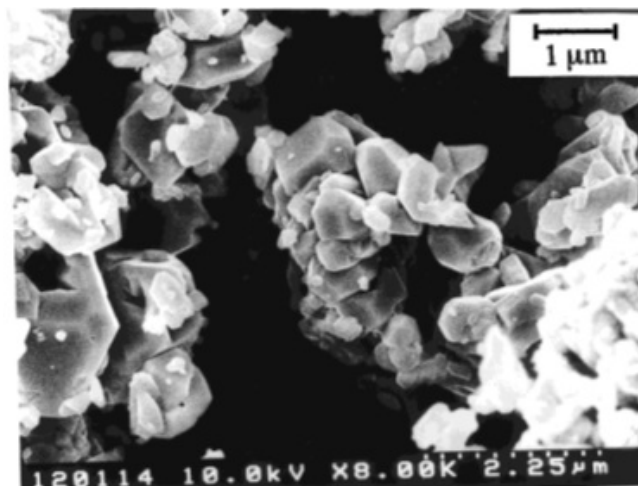


Figura 1.6 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para uma amostra de BiVO_4 sintetizada pelo método de co-precipitação.

Fonte: [7]

Na síntese eletroquímica é utilizado um eletrodo de trabalho e um eletrodo contador, ambos imersos em uma solução. Um potencial eletroquímico é aplicado, ocorrendo uma redução ou oxidação no eletrodo de trabalho. O processo de redução ou oxidação desencadeia a deposição do material na superfície do eletrodo de trabalho [4].

Dall' Antonia e colaboradores [14] prepararam o vanadato de bismuto através da síntese eletroquímica. A Figura 1.7 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para o BiVO_4 , onde as estruturas dos grãos apresentam uma forma de “flor” com tamanho aproximado de $2 \mu\text{m}$ [14].

A síntese hidrotermal é um processo químico suave, podendo ser usado para a preparação de diversos tipos de materiais. A síntese hidrotermal permite controlar facilmente a concentração dos precursores, a temperatura, o tempo da síntese, o pH, entre outros [11].

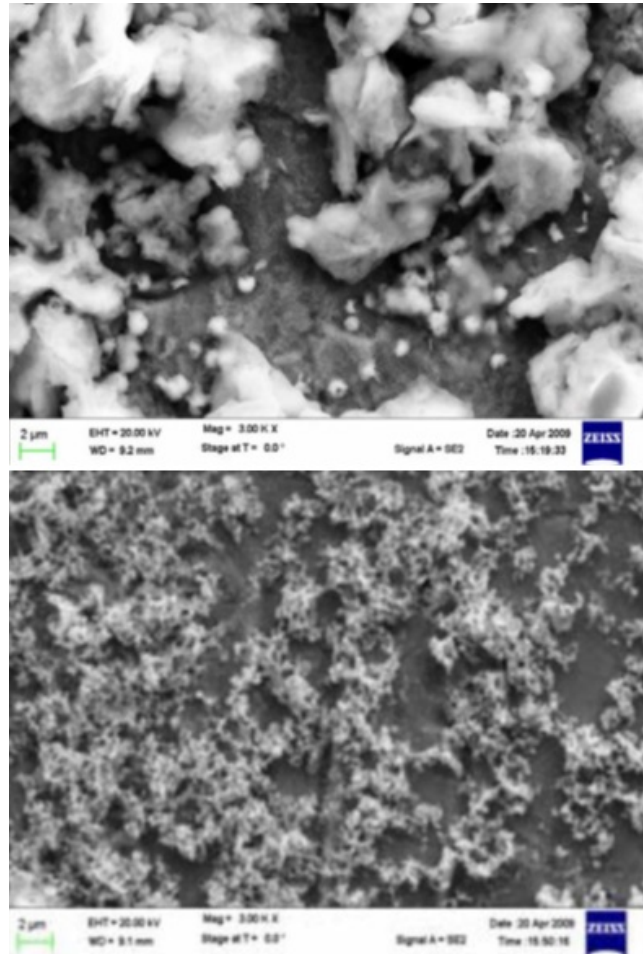


Figura 1.7 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para uma amostra de BiVO_4 sintetizada pelo método eletroquímico.

Fonte: [14]

Yu e Kudo [11] sintetizaram amostras de BiVO_4 através do método hidrotermal variando o pH, obtendo dessa forma diferentes estruturas. A Figura 1.8 (a) apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para uma amostra de BiVO_4 com pH 1, com partículas grandes e boa cristalização.

Na Figura 1.8 (b) temos uma amostra de BiVO_4 com pH 4 e com partículas pequenas e uniformes. A Figura 1.8 (c) apresenta uma imagem de MEV para uma amostra com pH 9, onde as partículas são semelhantes a hastes. O tamanho das partículas do vanadato de bismuto com pH 1, 4 e 9 é de aproximadamente $5 \mu\text{m}$ [11].

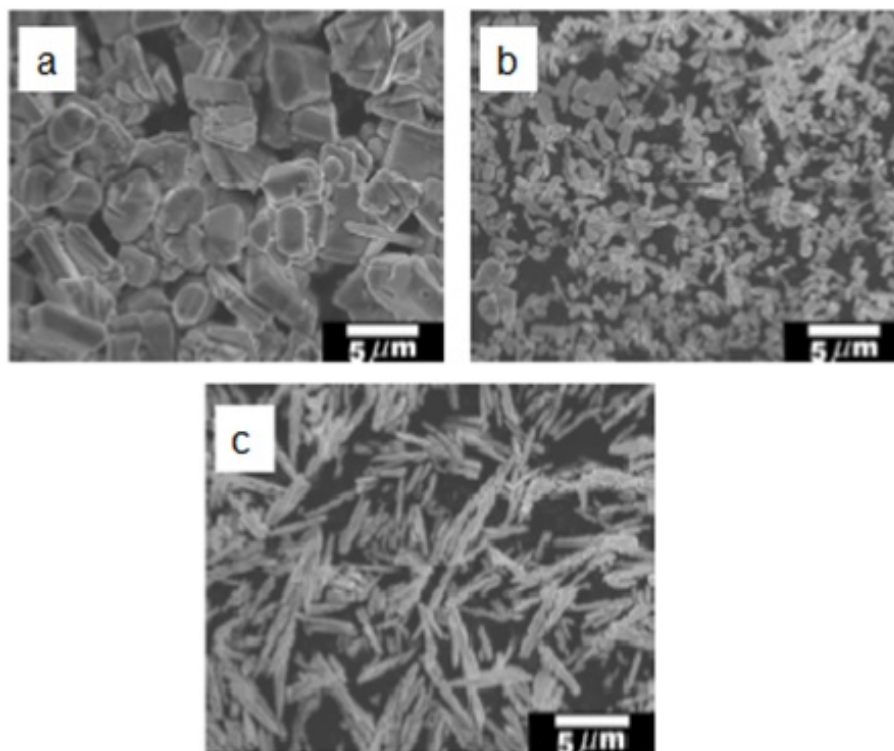


Figura 1.8 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para amostras de BiVO_4 com diferentes valores de pH, em a) pH 1, em b) pH 4 e em c) pH 9 sintetizada pelo método hidrotermal.

Fonte: [11]

O método utilizado nesse trabalho para sintetizar o BiVO_4 foi a decomposição orgânica em metal (MOD). Esse método consiste na utilização de compostos químicos contendo íons de Bi^{3+} e V^{3+} ou V^{5+} que são dissolvidos em uma solução a qual, depois de pronta é depositada em um substrato e submetido a tratamento térmico [4, 12, 13]. Os precursores em solução atingem o equilíbrio rapidamente, gastando menos energia para a produção dos filmes.

Sayama e colaboradores [15] sintetizaram amostras de BiVO_4 pelo método de decomposição orgânica em metal (MOD). A Figura 1.9 mostra uma imagem de MEV de um filme fino de BiVO_4 , o qual apresentou uma estrutura porosa com o tamanho dos grãos de aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$ [15].

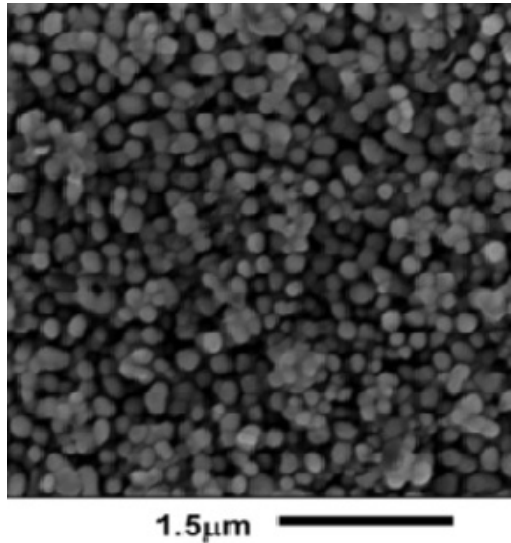


Figura 1.9 - Imagem de MEV para uma amostra de BiVO_4 sintetizada pelo método de decomposição orgânica em metal (MOD).

Fonte: [15]

O método de decomposição orgânica em metal (MOD) para preparação de filmes finos resume-se nas seguintes etapas: escolha dos precursores e dos solventes, deposição, evaporação, pirólise e cristalização. Esse método pode ser utilizado para preparação de materiais na forma de sólidos policristalinos ou depositados na forma de filmes finos [16].

1.2 Resultados Experimentais

1.2.1 Propriedades Ópticas

Há pouca informação na literatura sobre as propriedades ópticas e elétricas do vanadato de bismuto, sendo que a maioria dos artigos encontrados são trabalhos teóricos. Os trabalhos experimentais são voltados para a aplicação do composto BiVO_4 , geralmente para a obtenção de energia limpa.

Em 2011 Zhao e colaboradores [6], através do método baseado na teoria funcional da densidade (DFT), investigaram as propriedades ópticas da estrutura scheelite monoclinica BiVO_4 relacionando com sua estrutura eletrônica [6].

As curvas de absorção e o índice de refração são determinados para diferentes vetores de polarização ($\vec{E} // a$, $\vec{E} // b$ e $\vec{E} // c$), como mostrados na Figura 1.10 (a) e (b) [6]. As curvas de absorção para os vetores de polarização $\vec{E} // a$ e $\vec{E} // c$ apresentam praticamente o mesmo comportamento, porém, a curva para o vetor de polarização $\vec{E} // b$ é completamente

diferente, indicando uma forte anisotropia óptica na scheelite monoclínica [6].

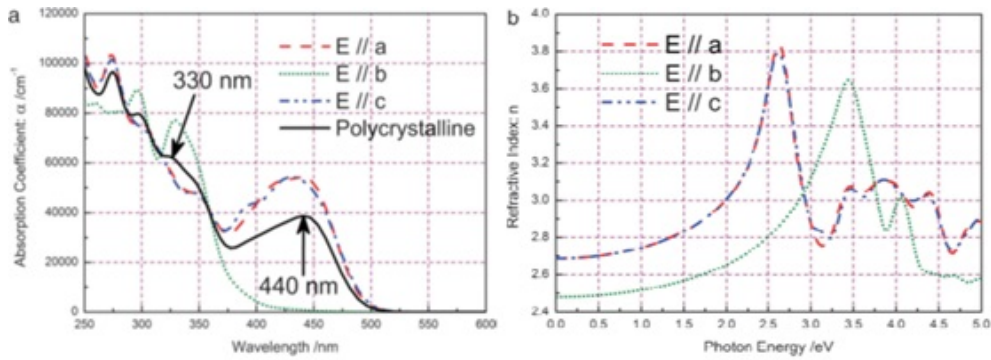


Figura 1.10 - Em (a) coeficiente de absorção e (b) o índice de refração, para diferentes vetores de polarização, como função da energia dos fótons para a scheelita monoclínica BiVO_4 .

Fonte: [6]

Segundo Zhao e colaboradores [6] a transição da banda proibida ao longo da direção de polarização $\vec{E} // b$ é proibido, sendo permitida a transição nas direções de polarização $\vec{E} // a$ e $\vec{E} // c$ [4,6]. As curvas da parte real ε_1 e da parte imaginária ε_2 para os vetores de polarização ($\vec{E} // a$, $\vec{E} // b$ e $\vec{E} // c$) são mostradas na Figura 1.11. As curvas dielétricas da parte real ε_1 e imaginária ε_2 para vetores de polarização $\vec{E} // a$ e $\vec{E} // c$ também apresentam um comportamento semelhante. Segundo os autores devido à restrição da regra de seleção para a transição eletrônica de interbanda, a função dielétrica reflete as características da estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) próximo do nível de Fermi [6].

A partir da análise da estrutura eletrônica do BiVO_4 , eles reportaram que os picos da parte imaginária ε_2 da função dielétrica, próximos da borda de absorção, são originados principalmente da transição eletrônica dos estados ocupados 2p do oxigênio para os estados desocupados 3d do vanádio. Os outros picos próximos são originados da transição eletrônica dos estados ocupados 2p do oxigênio para os estados desocupados 6p do bismuto. Os autores calcularam os valores das constantes dielétricas para a energia do fóton, sendo $\varepsilon_a(0) = \varepsilon_c(0) = 7,22$, $\varepsilon_b(0) = 6$ e para os índices de refração foram $\eta_a(0) = \eta_c(0) = 2,69$ e $\eta_b(0) = 2,48$. Os valores máximos dos índices de refração estão localizados em $\eta_a = 3,83$ ($h\nu = 2,62$ eV), $\eta_c = 3,79$ ($h\nu = 2,62$ eV) e $\eta_b = 3,64$ ($h\nu = 3,44$ eV) [6].

Como citado anteriormente, a estrutura scheelita monoclínica possui uma leve distorção em comparação com a estrutura scheelita tetragonal. Zhao e colaboradores afirmam que essa leve distorção determina não só sua estrutura eletrônica, mas também suas propriedades ópticas [6].

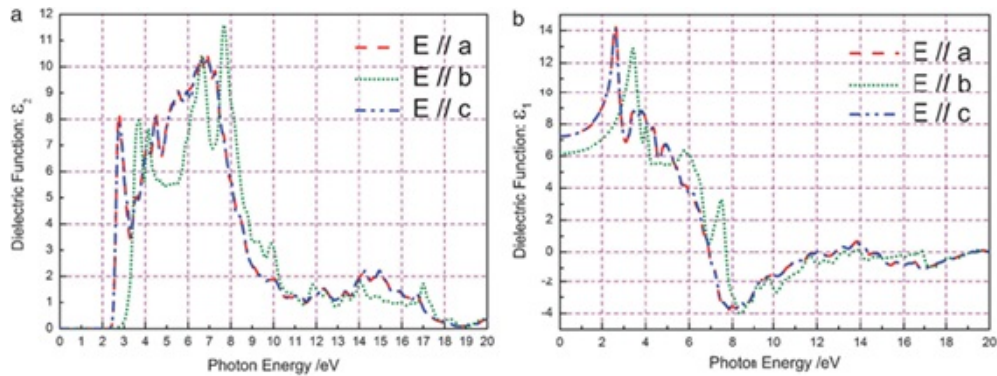


Figura 1.11 - Em (a) a parte imaginária e (b) a parte real, das funções dielétricas para vetores de polarização, como função da energia do fóton da scheelita monoclinica BiVO₄.

Fonte: [6]

1.2.2 Propriedades Elétricas

Em 2009, Wang e colaboradores [16] sintetizaram nanofitas de vanadato de bismuto monoclinico, investigando suas propriedades. Para a investigação das propriedades elétricas, eles utilizaram um feixe de nanofitas do BiVO₄ dispersas e transpostas sobre eletrodos ITO (óxido de estanho dopado com índio). Essas nanofitas foram expostas à luz com diferentes comprimentos de onda variando de 420 a 600 nm, obtendo dessa maneira as curvas I - V mostradas na Figura 1.12 (a). As curvas apresentaram aproximadamente um comportamento linear e, segundo os autores, isso indicou bons contatos elétricos das nanofitas com os eletrodos [16].

Na Figura 1.12 (b) temos a curva da condutividade das nanofitas do BiVO₄ para um determinado comprimento de onda. Podemos observar que a condutividade das nanofitas aumenta e atinge um máximo em 490 nm, e em seguida ocorre uma queda da condutividade [16].

Segundo Wang e colaboradores [16], o aumento da condutividade pode ser devido aos pares elétron - lacuna excitados com energias maiores que a banda proibida. A queda da condutividade é devido a maior absorção de fótons na região, ou próximo da superfície do semiconductor [16].

Na Figura 1.12 (c) temos as curvas I - V que foram medidas no escuro e sob iluminação para efeito de comparação. A eletrocondutividade das nanofitas sob iluminação foi maior que no escuro [16]. As características fotocondutoras do dispositivo durante o processo de ligar/desligar a luz são representadas na Figura 1.12 (d), onde foi aplicada uma tensão de 0,1 V e a corrente foi registrada durante um intervalo de 10 segundos [16].

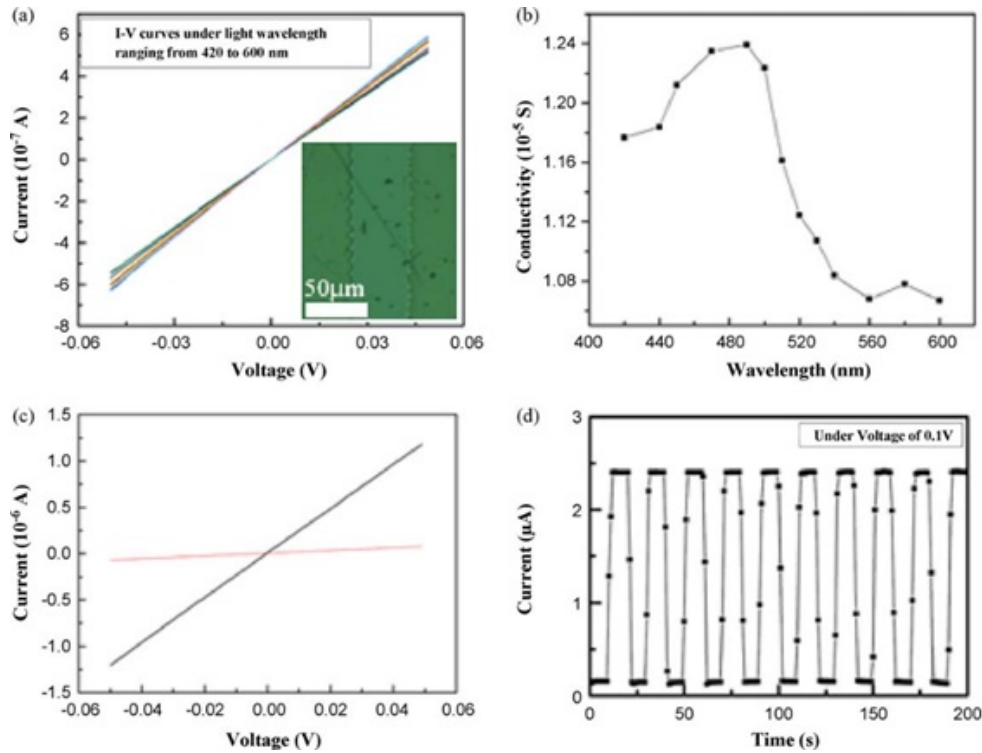


Figura 1.12 - Em (a) temos curvas da I-V para um feixe de nanofitas de BiVO₄ expostas à luz, em (b) a curva da condutividade vs. comprimento de onda, em (c) as curvas da I-V medidas sob iluminação e no escuro, e em (d) a representação fotocondutora do dispositivo durante a ativação/desativação da luz.

Fonte: [16]

De acordo com o processo de ligar/desligar a fonte de luz as correntes aumentam e diminuem abruptamente, mostrando uma alta sensibilidade das nanofitas de BiVO₄. Os autores realizaram vários ciclos (de ligar/desligar a luz) com operação contínua durante 1 hora no dispositivo, relatando uma alta estabilidade e reprodutibilidade com nenhuma degradação aparente [16].

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Características dos Materiais Semicondutores

Os materiais com relação as suas propriedades elétricas, são geralmente classificados como isolantes (não conduzem eletricidade), metais (são bons condutores de eletricidade e os semicondutores (apresentam condução elétrica intermediária).

A estrutura de bandas de um semicondutor no zero absoluto, conforme mostra a Figura 2.1, apresenta a banda mais alta preenchida por elétrons, a qual é chamada banda de valência, separada por uma banda proibida (ou band gap) de uma banda vazia acima chamada de banda de condução. Comparando a banda proibida de um semicondutor com a de um isolante, nota-se que a do semicondutor é bem menor. Com isso, mesmo em temperatura ambiente é possível, por agitação térmica, um elétron sair da banda de valência e passar para banda de condução. Por exemplo, a energia necessária para o elétron ser excitado para a banda de condução de um material isolante como o diamante é $E_g = 5,4 \text{ eV}$, e para um semicondutor como o silício, a energia necessária para essa transição é $E_g = 1,1 \text{ eV}$ [17–20].

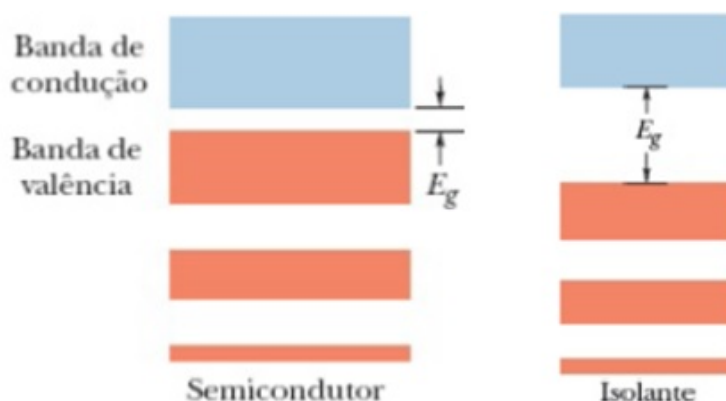


Figura 2.1 - Representação da estrutura de bandas de um material isolante e de um semicondutor.

Fonte: [17]

As transições dos elétrons excitados para a banda de condução deixam lacunas (buracos), permitindo aos elétrons próximos se deslocarem, sendo que essas lacunas (buracos) se comportam como cargas positivas, atuando como portadores de cargas. Se aplicarmos um campo elétrico no semicondutor, os elétrons da banda de valência se deslocarão no sentido oposto ao campo, fazendo com que as lacunas se comportem como partículas de carga positiva, conforme Figura 2.2 [17–20].

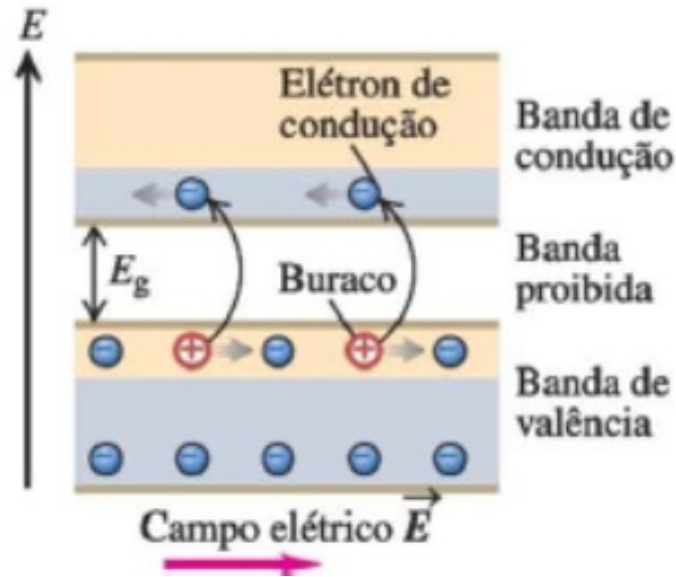


Figura 2.2 - Comportamento de uma lacuna na banda de valência e de um elétron na banda de condução na presença de um campo elétrico aplicado.

Fonte: [18]

2.1.1 Tipos de Semicondutores

A condutividade de um semicondutor pode ser aumentada com a substituição de um pequeno número de átomos (impurezas), sendo esse processo chamado de dopagem. Dependendo do tipo de dopagem o semicondutor pode ser classificado como tipo *p* ou tipo *n*.

Semicondutor do tipo *p*

A Figura 2.3 mostra uma rede cristalina de silício com 4 elétrons na camada de valência em cada átomo, dopada com um átomo de alumínio que possui 3 elétrons na camada de valência. Os 3 elétrons do silício formarão ligações covalentes com o alumínio, deixando assim um elétron livre possibilitando o íon de alumínio atrair o elétron da camada de valência do silício para completar as 4 ligações covalentes. Esse elemento é chamado de elemento aceitador, os semicondutores dopados com elementos aceitadores são denominados de semicondutores do tipo *p*. O *p* significa positivo, devido aos portadores de carga positiva serem mais numerosos que os portadores de carga negativa [17–20].

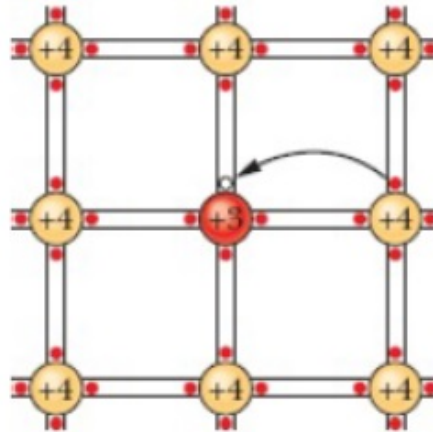


Figura 2.3 - Representação de uma rede cristalina de silício dopado com um átomo de alumínio.

Fonte: [17]

Semicondutor do tipo *n*

Na Figura 2.4 temos uma rede cristalina de silício, dopada com um átomo de fósforo que possui 5 elétrons na camada de valência. Os 4 elétrons do silício formarão ligações covalentes com o fósforo, deixando um elétron livre. Como esse elétron está fracamente ligado é possível que seja excitado por agitação térmica e com isso passar para a banda de condução. Esse átomo de fósforo é chamado de elemento doador e, os semicondutores dopados com elementos doadores são denominados de semicondutores do tipo *n*. O *n* significa negativo, devido os portadores de carga negativa serem mais numerosos que os portadores de carga positiva [17–20].

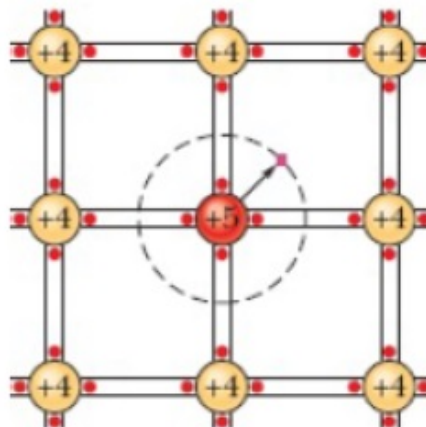


Figura 2.4 - Representação da rede cristalina de silício dopado por um átomo de fósforo.

Fonte: [17]

Junção $p-n$

Uma junção $p-n$ (Figura 2.5 (a)) se forma na fronteira entre um semiconductor do tipo p e um semiconductor do tipo n . Os elétrons do lado p próximos da junção tendem a se propagar para o lado n , e vice-versa. A difusão de elétrons de um lado para outro na junção, formam uma região de carga espacial dos dois lados, uma positiva e outra negativa, conforme Figura 2.5 (b) [17–20].

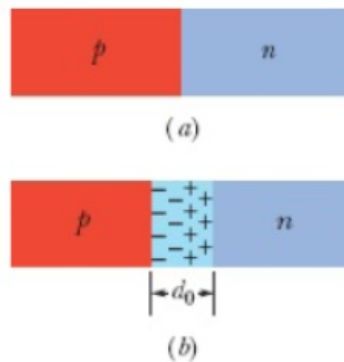


Figura 2.5 - Uma junção $p-n$ formado por um semiconductor dopado com átomos do tipo p de um lado e do outro com átomos do tipo n em (a), e em (b) a difusão dos elétrons, formando as cargas espaciais.

Fonte: [17]

2.1.2 Comportamento Elétrico

Do ponto de vista elétrico, os sólidos podem ser classificados a partir de três propriedades: a resistividade ρ , o coeficiente de temperatura da resistividade α e a concentração de portadores de carga n .

Nos semicondutores a concentração de portadores de carga é menor se comparado aos metais. Os portadores de carga dos semicondutores só existem porque, em temperaturas acima do zero absoluto, os elétrons da banda de valência, devido agitação térmica, adquirem energia e passam para a banda de condução.

A resistividade dos semicondutores à temperatura ambiente é maior que a dos metais, devido a diferença no número de portadores de carga. Entretanto, se aumentarmos a temperatura, as concentrações dos portadores de carga aumentam rapidamente e a resistividade do semiconductor diminui. Como o coeficiente de temperatura da resistividade é a variação relativa da resistividade por unidade de temperatura, o mesmo é negativo [17, 19–21].

2.1.3 Comportamento Óptico

O comportamento óptico dos materiais é uma resposta à exposição da radiação eletromagnética, em particular a luz visível.

Quando a luz interage com um sólido, ao passar de um meio para outro, uma parte da radiação luminosa pode ser transmitida, absorvida e refletida na interface entre os dois meios. Os materiais podem ser transparentes, translúcidos ou opacos. Os materiais transparentes são capazes de transmitir luz, com pouca absorção e reflexão da mesma. Para os materiais translúcidos a luz é transmitida difusamente. Já os materiais opacos são impermeáveis à transmissão da luz [21–23].

Os materiais semicondutores podem ser opacos ou transparentes à luz visível. A radiação de luz pode ser absorvida por polarização, ou a partir das transições de elétrons na banda de valência para a banda de condução. A absorção de um fóton de luz pode ocorrer pela excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, onde são criados uma vacância (lacuna) na camada de valência, e um elétron livre na banda de condução, conforme mostrado na Figura 2.6 [21–23].

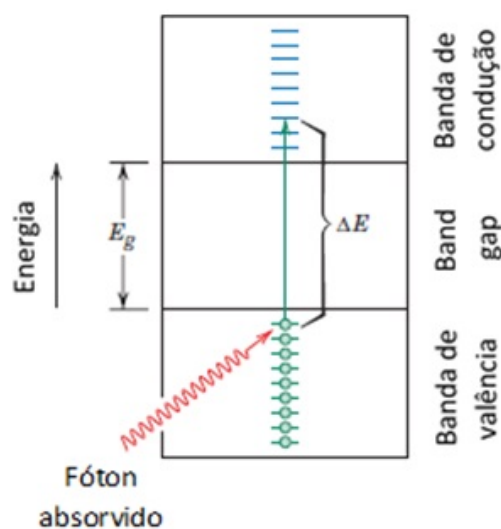


Figura 2.6 - Representação do mecanismo de absorção de um fóton para materiais não metálicos.

Fonte: [21]

A energia de excitação está relacionada com a frequência dos fótons absorvidos. Na Figura 2.7 temos a emissão de um fóton de luz através da transição direta de elétrons.

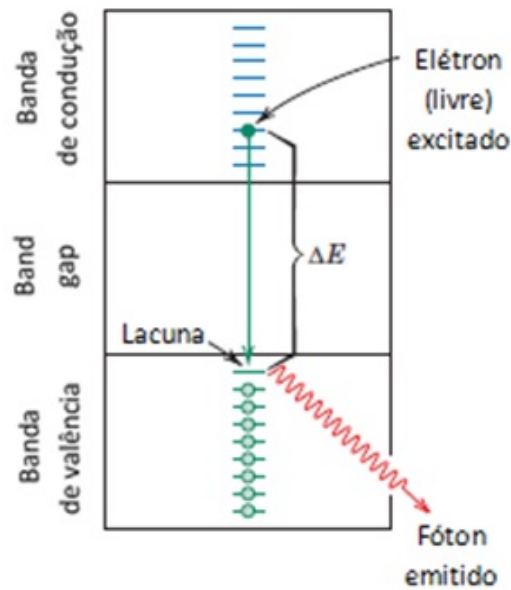


Figura 2.7 - Representação da emissão de um fóton de luz através da transição direta de elétrons.

Fonte: [21]

A energia mínima da largura de banda necessária para a absorção da luz visível é $E_g = 1,8$ eV, e a energia máxima para absorção da luz visível é $E_g = 3,1$ eV. Esses valores foram calculados por Callister e colaboradores, através da equação [21]:

$$E_g(max.,min.) = \frac{hc}{\lambda(min.,max.)} \quad (2.1)$$

Os materiais semicondutores que apresentam energias de gap inferiores a 1,8 eV são opacos. Os semicondutores com energia de gap entre 1,8 a 3,1 eV, podem absorver apenas parte do espectro visível, sendo que esses materiais se parecem coloridos [21–23].

Quando um feixe incidente de intensidade I_0 colide na superfície frontal de uma amostra com espessura l e coeficiente de absorção β , a intensidade transmitida na superfície posterior I_T é:

$$I_T = I_0(1 - R)^2 \exp^{-\beta l} \quad (2.2)$$

onde, R é a refletância (ilustrado na Figura 2.8). A fração incidente que é transmitida para um material transparente, vai depender das perdas incorridas pela absorção e reflexão [21].



Figura 2.8 - Representação da transmissão de luz em um meio transparente, onde há reflexo nas faces frontal e posterior, assim como a absorção no meio do material.

Fonte: [21]

Os materiais transparentes são consequência de um determinado comprimento de onda específico, onde faixas de luz são absorvidas seletivamente. A cor discernida no material é resultado de uma combinação de comprimentos de ondas que são transmitidos. Nos semicondutores que possuem energia de gap entre 1,8 a 3,1 eV a cor vai depender da distribuição de frequência dos feixes de luz transmitidos e reemitidos.

A luminescência é o processo de absorção da energia e remissão da luz visível. Quando um material é estimulado, os elétrons sofrem transições para estados excitados com maiores energias, então a energia é absorvida, e a luz visível é emitida quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio.

A energia absorvida pode ser fornecida como radiação eletromagnética, calor, energia mecânica ou química. A luminescência pode ser classificada de acordo com a magnitude do tempo de atraso entre absorção e reemissão. Se o processo de reemissão ocorrer por períodos inferiores a um segundo, o fenômeno é chamado fluorescência. Para tempos mais longos, o fenômeno é chamado fosforescência [21–23].

2.2 Fotoluminescência (FL)

2.2.1 Fotoluminescência em Semicondutores

A fotoluminescência foi usada pela primeira vez no início dos anos 1950, para investigar as propriedades ópticas do semicondutor Ge. Somente na década de 1960 a técnica se difundiu, quando diferentes fontes de laser se tornaram disponíveis [24].

A fotoluminescência é o efeito oposto da absorção, sendo principalmente um processo de

relaxamento rápido em baixas temperaturas e transições de estados excitados mais baixos ou com menor tempo de vida. Através da fotoluminescência é possível estudar os estados eletrônicos de um material e seus mecanismos de recombinações radiativas [25].

Fotoluminescência é o efeito da emissão espontânea sobre um meio foto excitado, representado na Figura 2.9, o qual pode ser representado em três etapas: **(a)** absorção de um fóton de energia $\hbar\omega$ com a criação de um par elétron - lacuna (buraco); **(b)** relaxamento do elétron livre e da lacuna, em direção a parte mais baixa da banda de condução e o topo da banda de valência (em materiais sem defeitos) por espalhamento rápido com fônons acústicos e ópticos; **(c)** recombinação radiativa do elétron e lacuna, no final ou durante o processo de relaxamento, com retorno do sistema ao seu estado de equilíbrio pela emissão de um fóton com energia menor que $\hbar\omega$ [24, 25].

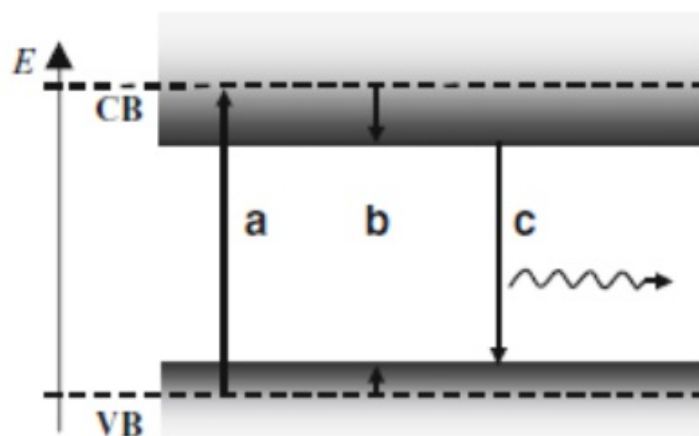


Figura 2.9 - Representação do processo de fotoluminescência em três etapas: **(a)** absorção, **(b)** relaxamento, e **(c)** recombinação radiativa com emissão de fótons.

Fonte: [24]

Num experimento de fotoluminescência os fótons emitidos pelo material são espectralmente analisados variando-se a energia de detecção (E_{det}) e, mantendo-se a energia de excitação (E_{ex}) fixa. Os processos de recombinação mais frequentes em um espectro de fotoluminescência estão relacionados com os estados excitados de energia mais baixa, devido a escala de tempo do processo de relaxamento ser mais rápida (10^{-12} s) do que as recombinações radiativas (10^{-9} s), de modo que a emissão de fótons ocorra somente após os portadores atingirem os estados excitados de energia mínima, conforme Figura 2.10 [24, 25].

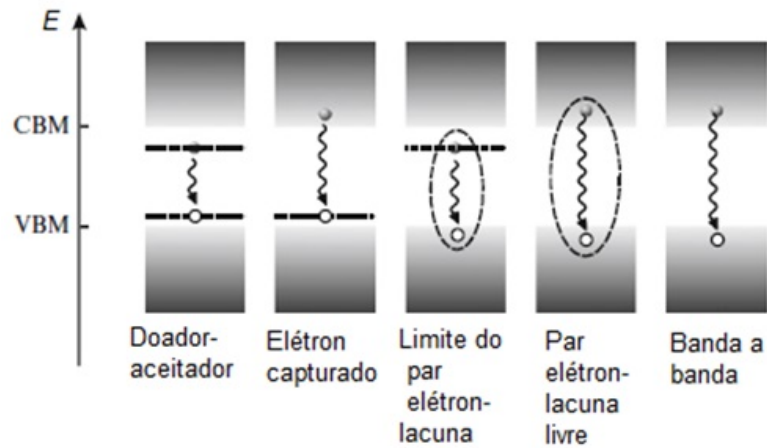


Figura 2.10 - Representação do processo de recombinação de um par de elétron-lacuna na fotoluminescência.

Fonte: [24]

Em semicondutores ideais, sem níveis de energia dentro da banda proibida, os elétrons livres da banda de condução transpõem a banda proibida para se recombinar com lacunas livres da banda de valência [24, 25].

A energia desta transição banda a banda, ou interbandas, é igual ao gap de energia do material sempre que a interação em um par elétron-lacuna for fraca. Na maioria dos semicondutores essa interação não é desprezada e a característica dominante no espectro de fotoluminescência está associada a recombinação de elétrons-lacunas (ou éxcitons) livres [24, 25].

A transição banda a banda pode ocorrer de forma direta ou indireta. A transição direta ocorre quando, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão localizados no mesmo ponto do espaço k , conforme ilustrado na Figura 2.11, a absorção de um fóton produz um par de elétron-lacuna [19, 24–26].

A transição indireta ocorre quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão localizados em pontos diferentes no espaço k , conforme Figura 2.12. Para ocorrer a absorção de um fóton e a criação de um par elétron-lacuna é necessário a participação da rede, a partir da absorção ou emissão de um fônon [19, 24–26].

A estrutura de um material pode apresentar impurezas e defeitos. As impurezas podem ser inseridas propositalmente no material ou não, conforme explicado na seção 2.1.1.

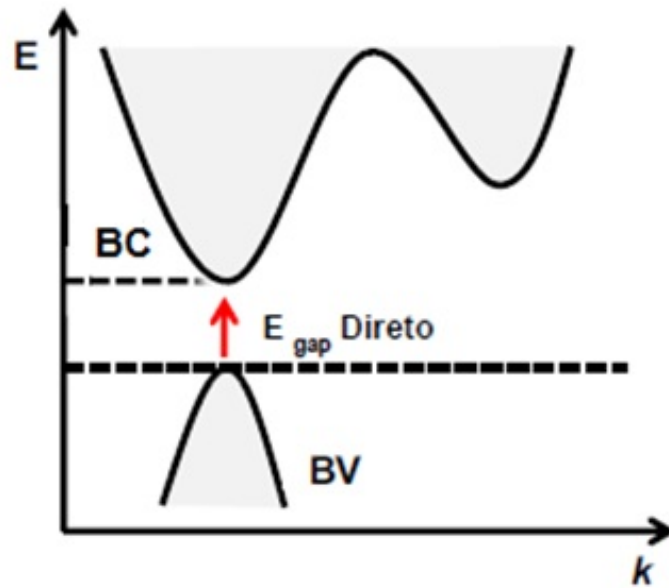


Figura 2.11 - Representação do processo de transição direta.

Fonte: [26]

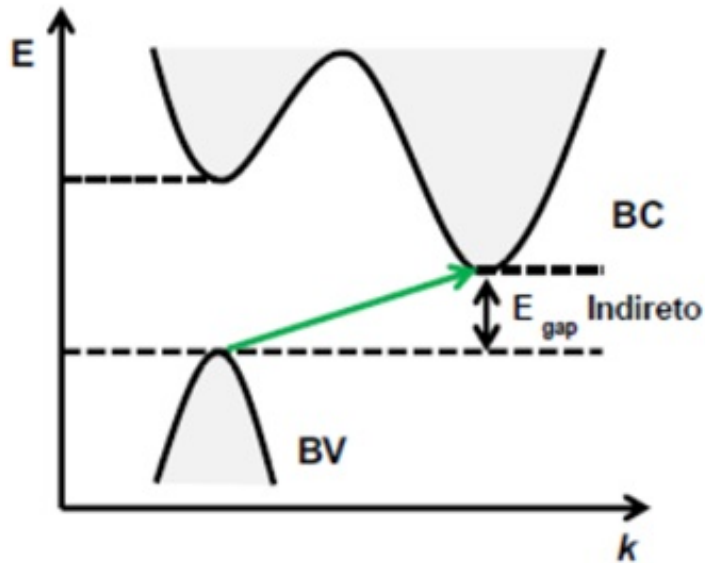


Figura 2.12 - Representação do processo de transição indireta.

Fonte: [26]

Os espectros de fotoluminescência dos semicondutores são características relacionadas as impurezas e defeitos presentes na estrutura cristalina do material, associados com seus níveis de energia da banda proibida [20,21]. Os tipos de emissões produzidos pelas

impurezas presentes nos materiais, são facilmente identificados pela espectroscopia de fotoluminescência [24, 25].

Na Figura 2.13 temos o espectro de fotoluminescência em baixa temperatura ($T=10$ K) para uma amostra de arsenato de gálio (GaAs), onde [X] indica a emissão de excitons livres, $[D^0, X]$ indica a emissão de excitons para doadores neutros, $[D^+, X]$ indica a emissão de excitons para doadores ionizados, $[A^0, X]$ indica a emissão de excitons para aceitadores neutros, e $[A^-, X]$ indica a emissão de excitons para aceitadores ionizados [24].

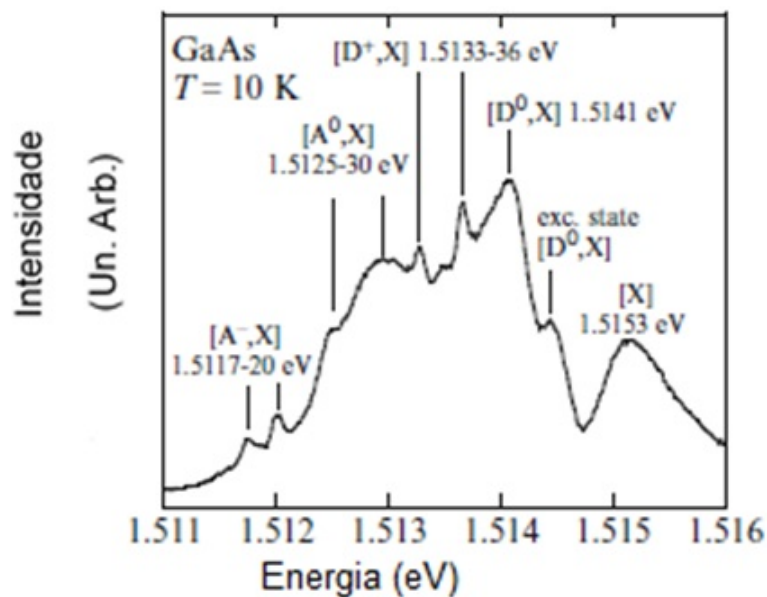


Figura 2.13 - Espectro de fotoluminescência em baixa temperatura ($T=10$ K) para uma amostra de arsenato de gálio (GaAs).

Fonte: [24]

A espectroscopia de fotoluminescência fornece informações de impurezas pouco convencionais, como por exemplo, o semiconductor $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ constituído por uma impureza isovalente. Essa liga pertence a um grupo de materiais chamados de ligas altamente incompatíveis. O elemento do composto é substituído por outro elemento isoeletrônico, que compartilha a mesma valência química do átomo substituído, porém o tamanho do átomo é diferente [24].

Esses tipos de ligas possuem propriedades eletrônicas incomuns. O semiconductor $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ possui um gap indireto, apresenta um grande aumento na eficiência radiativa no material sendo bastante explorado para confecção de dispositivos optoeletrônicos [24].

A Figura 2.14 mostra o espectro de fotoluminescência em baixa temperatura ($T=10$ K) para o composto $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x = 0,05\%$) para diferentes pares de nitrogênio (N), onde LO e TO indicam a emissão das linhas óptica longitudinal e transversal [24].

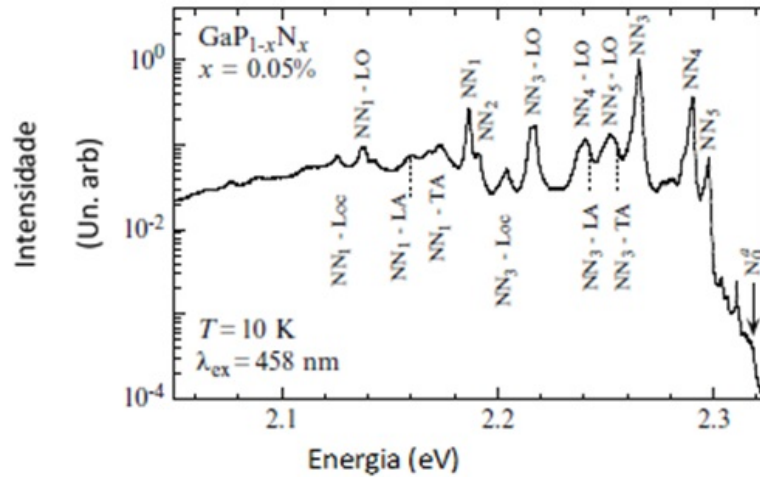


Figura 2.14 - Espectro de fotoluminescência em baixa temperatura ($T=10$ K) para o composto $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ ($x = 0,05\%$).

Fonte: [24]

A técnica de fotoluminescência é bastante conhecida e ampla, como por exemplo, temos a fotoluminescência de excitação, a fotoluminescência resolvida no tempo e a fotoluminescência estimulada [25].

A fotoluminescência de excitação é uma técnica que combina efeitos de luminescência e absorção. A fotoluminescência de excitação consiste em variar a energia de excitação (E_{ex}), enquanto que a energia de detecção (E_{det}) é mantida fixa, aumentando dessa forma a quantidade de fótons absorvidos no processo de excitação [24,25]. Na Figura 2.15 temos como exemplo, o espectro de fotoluminescência de excitação em baixa temperatura ($T=5$ K) para uma amostra de arsenato de gálio (GaAs).

Essa técnica é bastante utilizada para o estudo de heteroestruturas preparadas por técnicas epitaxiais modernas, pois devido à baixa absorção, as medições de transmissão padrão da energia de excitação (E_{ex}) são muito difíceis de realizar [25].

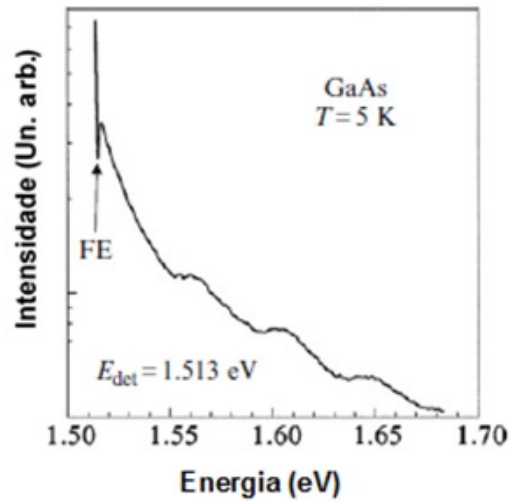


Figura 2.15 - Espectro de fotoluminescência de excitação em baixa temperatura ($T=5$ K) para uma amostra de GaAs.

Fonte: [24]

A fotoluminescência resolvida no tempo fornece informações sobre o tempo de vida dos estados excitados no processo de recombinação. A fotoluminescência estimulada consiste em um estímulo no material, fazendo dessa forma, com que os portadores de cargas ocupem estados eletrônicos diferentes [25].

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão abordados o processo de preparação do composto BiVO_4 , a deposição dos filmes finos, e a descrição dos equipamentos utilizados para a caracterização das amostras.

3.1 Preparação da Solução

A solução de BiVO_4 utilizada neste trabalho foi preparada no laboratório da nanoPUC em Porto Alegre, e o método usado para a síntese foi a decomposição orgânica em metal (MOD), baseado no artigo de Yimeng e colaboradores [13].

Para o preparo da solução foram utilizados aproximadamente 0,3631 g de nitrato de bismuto pentahidratado - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e 0,1989 g de acetilacetato de vanadila - $\text{VO}(\text{acac})_2$, ambos com 98% de pureza (Figura 3.1).



Figura 3.1 - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ nitrato de bismuto III, $\text{VO}(\text{acac})_2$ acetilacetato de vanadila, acetil acetona (purificado) e ácido acético (glacial), respectivamente.

O $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ foi dissolvido em aproximadamente 3,75 ml de ácido acético glacial, e o $\text{VO}(\text{acac})_2$ dissolvido em 25 ml de acetilacetona purificado. As duas soluções foram misturadas e levadas a agitação magnética por 30 minutos, obtendo dessa forma o vanadato de bismuto. A Figura 3.2 mostra o composto de BiVO_4 sintetizado a partir do método de decomposição orgânica em metal.



Figura 3.2 - Solução de vanadato de bismuto sintetizada pelo método MOD.

Os precursores utilizados para a preparação da solução degradam com o tempo, devido a umidade do ambiente, conforme ilustra a Figura 3.3. Portanto, no nosso caso foi necessário preparar uma nova solução. A segunda solução também foi preparada no laboratório da nanoPUC em Porto Alegre, com o intuito de evitar a degradação rápida dos precursores a mesma foi separada. Para o preparo da segunda solução, foram utilizados aproximadamente 12,5 ml de $\text{VO}(\text{acac})_2$ e acetilacetonato purificado adicionado em 1,875 ml de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e ácido acético glacial, sendo então levados para agitação magnética por 30 minutos.

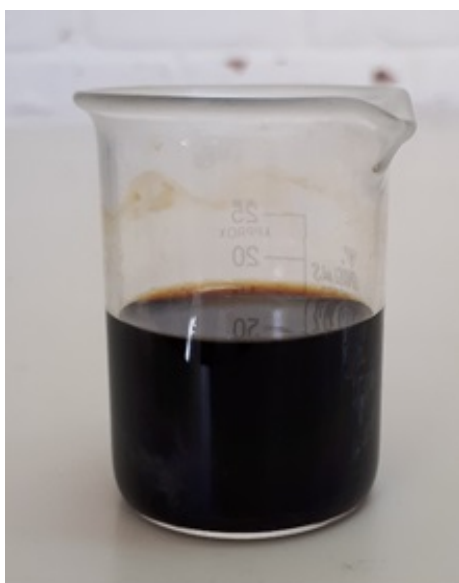


Figura 3.3 - Solução de vanadato de bismuto degradada devido a umidade do ambiente e oxidação.

3.1.1 Método de Dip-Coating

A preparação dos filmes finos foi realizada pelo método de dip-coating, o qual consiste em cinco etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação, conforme ilustrado na Figura 3.4 [27]. Os processos de imersão, emersão e a retirada do substrato da solução precursora são importantes para a formação dos filmes. Essa técnica é bastante utilizada para deposição de filmes finos a partir de precursores em fase líquida.

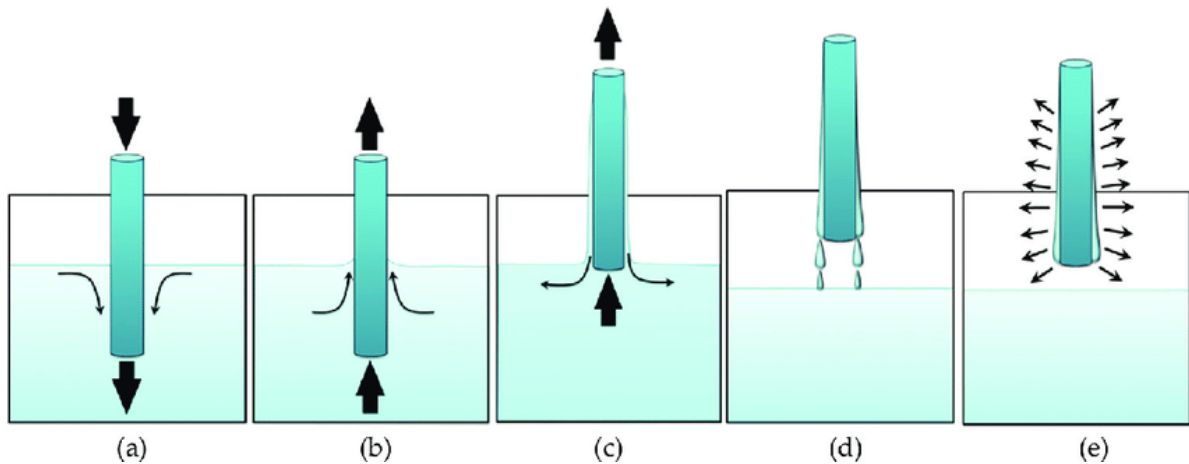


Figura 3.4 - Esquema das etapas do método dip-coating: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação.

Fonte: [28]

O método dip-coating permite a deposição de várias camadas para aumentar a espessura do filme, reveste os dois lados do substrato uniformemente. Além de ser um método simples de deposição e de baixo custo, apresenta uma alta reprodutibilidade dos filmes. O equipamento utilizado para deposição dos filmes foi um dip-coater, mostrado na Figura 3.5, sendo que o equipamento utilizado neste trabalho foi confeccionado pelo grupo CCAF da UFPEL.



Figura 3.5 - Equipamento utilizado na técnica dip-coating.

O equipamento faz movimentos de subida e descida controlados através de um motor de passo interligado ao computador. O substrato é fixado na parte superior do dip-coater e o recipiente com a solução é posicionado na parte inferior do equipamento, conforme ilustrado na Figura 3.6. A velocidade mínima permitida para os parâmetros de imersão e a retirada do substrato da solução são de 0,01 mm/s, a velocidade máxima foi de 5 mm/s e o tempo de emersão é indeterminado [29].

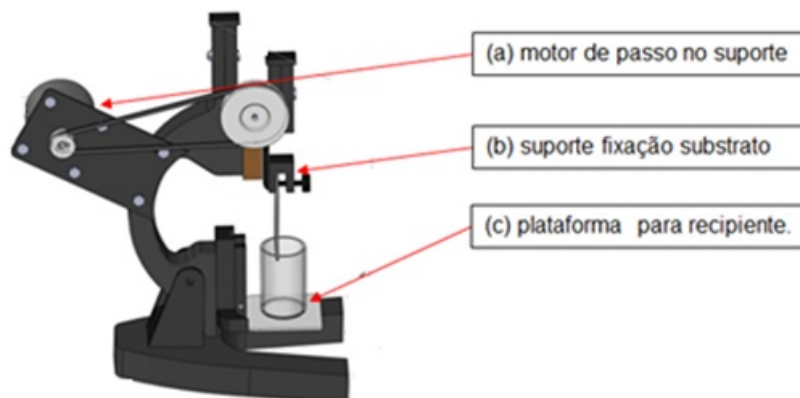


Figura 3.6 - Ilustração do equipamento de dip-coater.

Fonte: Adaptado de [29]

3.1.2 Preparação dos Filmes Finos

O substrato usado inicialmente para deposição foram lâminas de vidro, da marca Pró-cito[®]. Porém, não houve uma boa deposição do filme no substrato, sendo que foi mudado o substrato para lâminas da marca Precision[®], obtendo com isso melhores filmes. O substrato pode apresentar defeitos na sua superfície, sendo que para conseguir bons filmes foi necessário utilizar substratos com poucos defeitos e fazer a limpeza do mesmo.

Na Figura 3.7 temos amostras de BiVO_4 variando os agentes de limpeza. Na primeira lâmina foi usado apenas água destilada, e na segunda álcool isopropílico, e na terceira acetona.



Figura 3.7 - Tratamento de limpeza das lâminas variando os agentes de limpeza.

A limpeza das lâminas foi realizada inicialmente com água destilada, em seguida foram imersas em álcool isopropílico e levadas ao ultrassom por 10 minutos, conforme Figura 3.8. A lâmina limpa com álcool isopropílico foi a que obtivemos uma melhor deposição do filme. Após a limpeza das lâminas foi realizado o processo de deposição dos filmes finos.



Figura 3.8 - Processo de limpeza das lâminas.

Os parâmetros utilizados para a deposição foram definidos após vários testes. As amostras com velocidade de imersão 1 mm/s, tempo de emersão 10 s e velocidade de retirada do substrato 2 mm/s, foram as que apresentaram uma melhor deposição do filme. Na Figura 3.9 temos amostras de BiVO_4 variando o parâmetro de deposição.



Figura 3.9 - Amostras de BiVO_4 variando o parâmetro de deposição.

Em seguida, após realizado o processo de deposição, as amostras foram levadas para tratamento térmico há 350 °C durante 10 minutos. O processo de deposição foi repetido diversas vezes e entre cada deposição foram submetidas a tratamento térmico, obtendo dessa forma amostras com várias camadas. Na Figura 3.10 temos amostras com 5, 10, 15, 17, 20, 30 e 40 deposições de BiVO_4 , respectivamente. As amostras levadas ao tratamento térmico tiveram como objetivo alcançar a fase monoclinica, pois conforme discutido na seção 1.1.1, o vanadato de bismuto pode apresentar as fases monoclinica ou tetragonal.

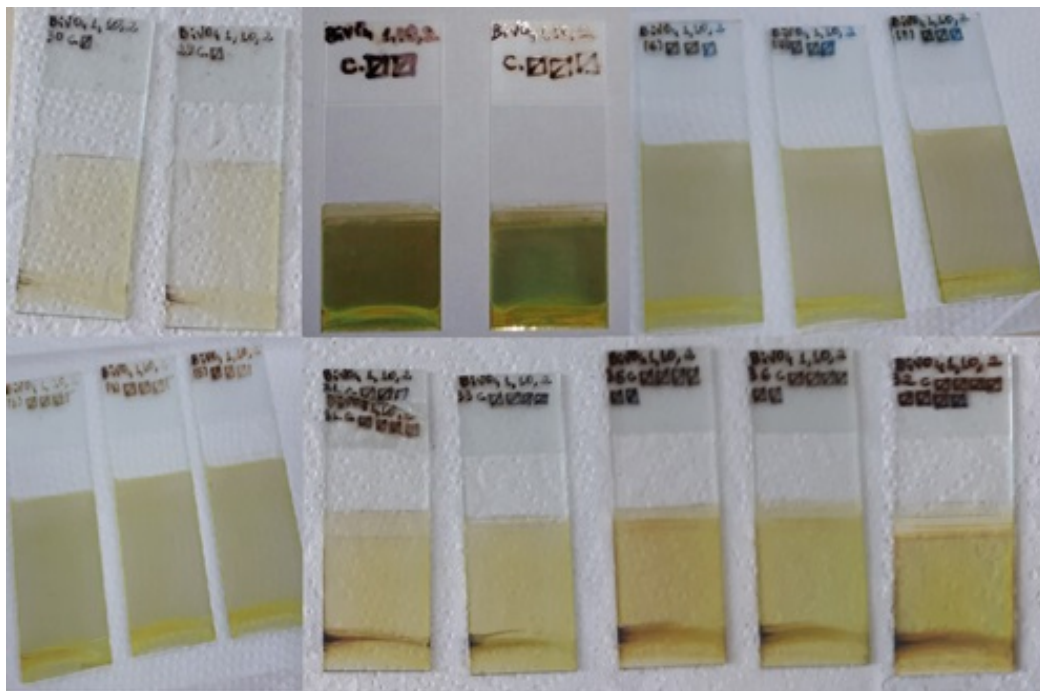


Figura 3.10 - Amostras com 5, 10, 15, 17, 20, 30 e 40 deposições de BiVO_4 levadas a tratamento térmico há 350 °C, respectivamente.

Na Figura 3.11 temos amostras com apenas uma deposição, variando o tempo das lâminas no forno. O intervalo de tempo das amostras no forno foram 5, 10, 25, 45 minutos e 1 hora. Com isso, foi possível investigar se a variação do tempo de permanência no forno afeta de alguma forma a estrutura do filme fino, como por exemplo, a resistência mecânica do mesmo.



Figura 3.11 - Amostras com uma deposição de BiVO_4 variando o tempo no forno em 5, 10, 25, 45 minutos e 1 hora, respectivamente.

Amostras sem tratamento térmico também foram confeccionadas, sendo que após o processo de deposição as lâminas foram deixadas para secar em temperatura ambiente. Esse processo foi feito com o intuito de obter amostras de vanadato de bismuto na fase tetragonal. A estrutura do BiVO_4 monoclinico é parecida com a tetragonal, porém a fase monoclinica apresenta algumas vantagens nas suas propriedades, como por exemplo, uma alta atividade fotocatalítica e fotoeletrocatalítica. Na Figura 3.12 temos amostras de vanadato de bismuto com 1, 5 e 30 deposições sem tratamento térmico.

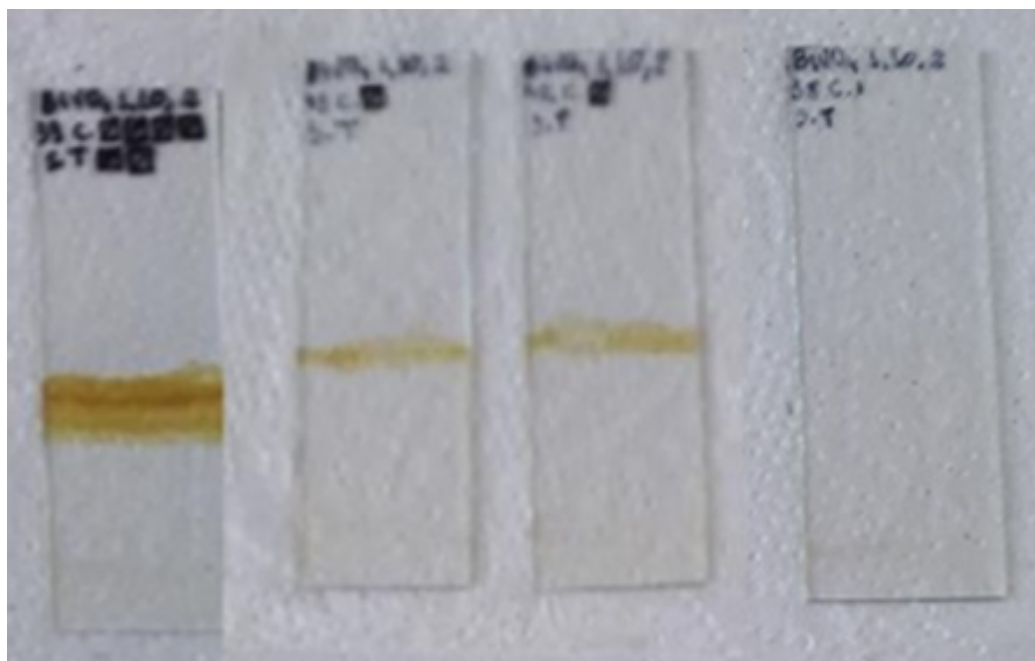


Figura 3.12 - Amostras com 1, 5 e 30 deposições de BiVO_4 sem tratamento térmico.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Microscopia Óptica

A análise de microscopia óptica é importante para a observação de microestruturas dos materiais. Os microscópios ópticos são geralmente compostos por conjuntos de lentes, a ocular e a objetiva. As lentes estão conectadas por um tubo óptico, com alguns elementos presentes nesse tubo, como, filtros, analisadores, espelhos, prismas e lentes de aumento. A capacidade máxima de aumento para a observação micro estrutural de materiais em um microscópio óptico é de 2000 vezes [30].

A Figura 3.13 mostra o microscópio ótico da marca OLYMPUS - BX51M com lentes de aumento de até 100 vezes, pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, utilizado para medidas estruturais das amostras.

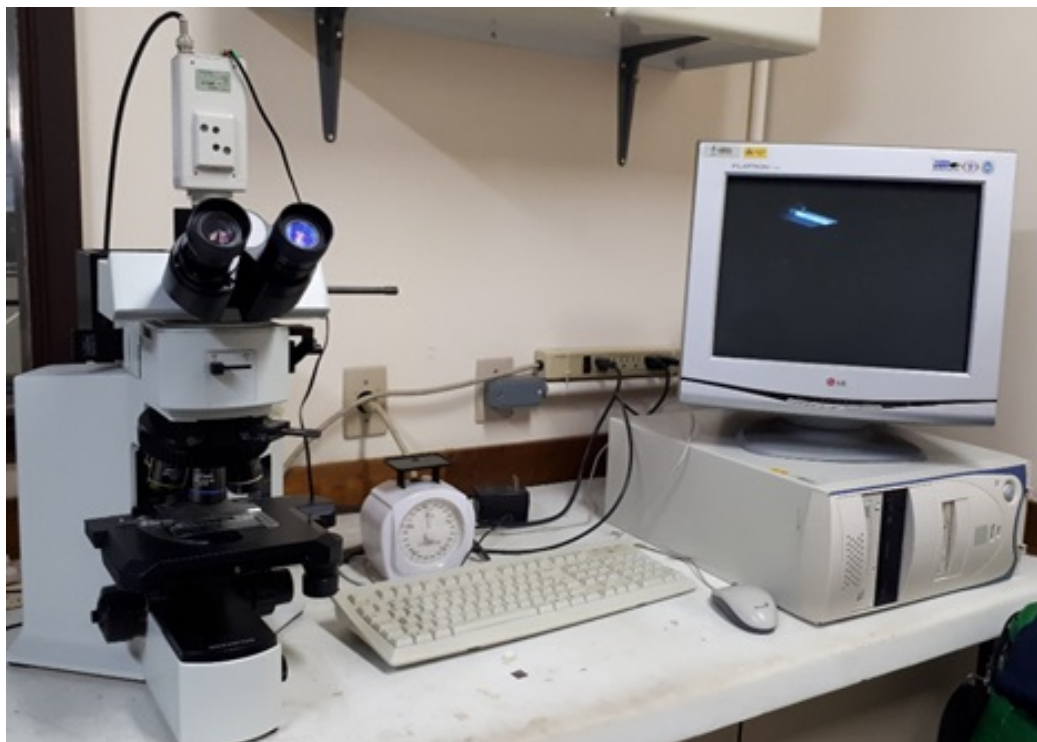


Figura 3.13 - Microscópio óptico da marca OLYMPUS - BX51M pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

3.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um filamento de tungstênio que gera um feixe de elétrons para varrer a superfície da amostra. O feixe é acelerado por uma diferença de potencial entre o filamento e o anodo, com tensões que podem variar de 1 a 50 kV.

O feixe passa por lentes condensadoras para reduzir seu diâmetro, e em seguida passa por bobinas eletromagnéticas que fazem a varredura na amostra, logo após passando por lentes objetivas responsáveis por focalizar sobre a amostra que fica em uma câmara de vácuo [31].

A interação entre o feixe e a superfície da amostra emite elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios-X característicos, entre outros. As radiações geradas entre essa interação são detectadas e utilizadas para a formação de imagens [31]. A Figura 3.14 ilustra a estrutura típica de um microscópio eletrônico de varredura.

A Figura 3.15 mostra o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL - JIB4500, pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, utilizado para fazer a análise morfológica das amostras desse trabalho.

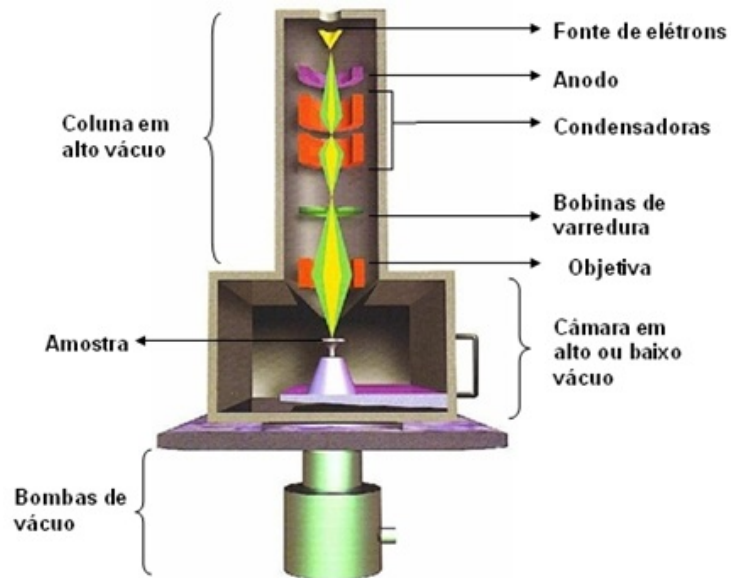


Figura 3.14 - Estrutura do microscópio eletrônico de varredura.

Fonte: [32]



Figura 3.15 - Microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL - JIB4500, pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Para realizar as medidas de microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram revestidas com uma camada de ouro. A Figura 3.16 mostra o equipamento, da marca Denton Vacuum, utilizado para esse processo. A deposição da camada de ouro foi feita pelo método Desk V, com intuito de fornecer imagens de alta resolução.

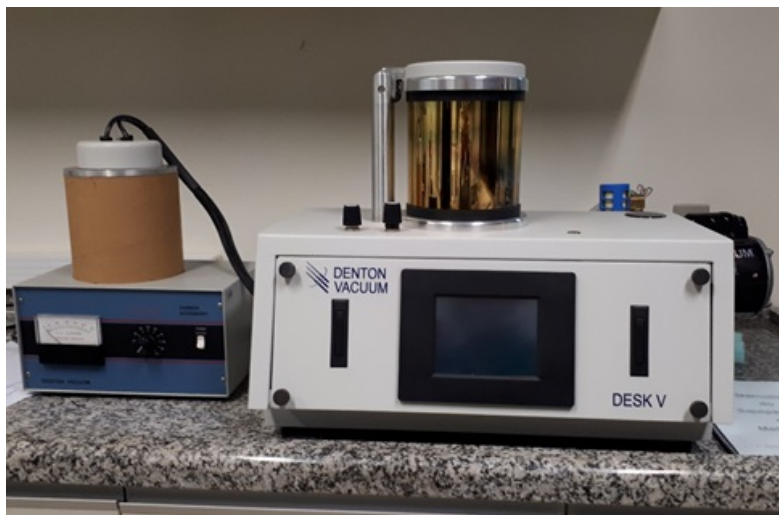


Figura 3.16 - Equipamento da marca Denton Vacuum utilizado para revestimento da camada de ouro.

As medidas de espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas através do microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL - JSM 6610 LV acoplado com EDS - Energy Dispersive Spectroscopy (Figura 3.17), pertencente ao Centro de Microscopia do Sul, CEME-Sul, da Universidade Federal de Rio Grande - FURG.

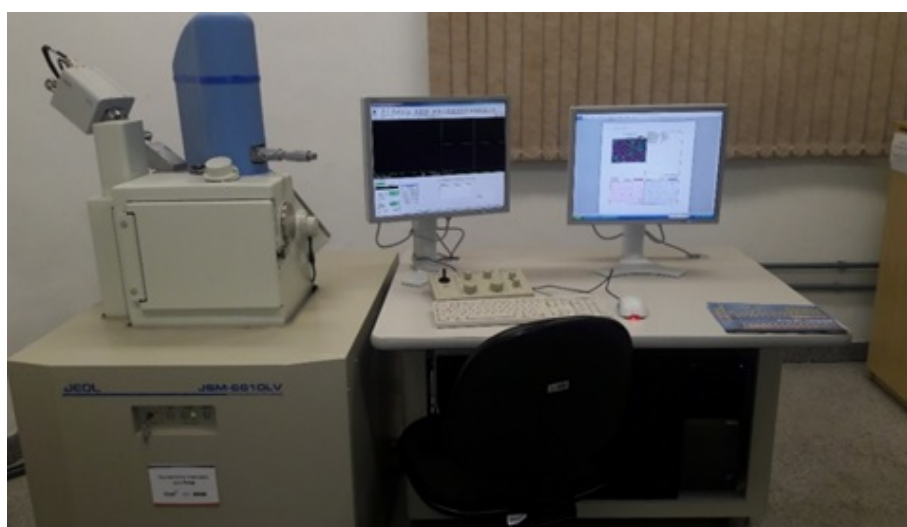


Figura 3.17 - Microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL - JSM6610 LV acoplado com EDS pertencente ao CEME-Sul da FURG.

3.2.3 Perfilometria Mecânica

A perfilometria é uma técnica bastante utilizada no estudo dos parâmetros de superfície dos substratos, como por exemplo, a rugosidade e a espessura de filmes, entre outros.

O perfilômetro é composto por uma ponteira de diamante ligada diretamente à um transformador diferencial variável linear (LVDT), que é um dispositivo eletromecânico capaz de produzir um sinal elétrico na saída. O dispositivo geralmente é excitado com uma tensão senoidal com ampliação de 3 a 15 (V) rms e frequência de 60 Hz à 20 K (Hz) [33].

Para realizar uma medida fixamos a amostra no disco (prato) e a ponteira se desloca sobre a sua superfície verticalmente, esse movimento é monitorado pelo transformador diferencial variável linear, onde o sinal elétrico na saída é amplificado, digitalizado e enviado para o computador. As medidas podem sofrer interferências externas, como por exemplo, vibrações mecânicas para que isso não ocorra o equipamento deve ser isolado por plataformas anti-vibratórias [33].

O perfilômetro utilizado para as medidas é da marca AMBÍOS TECHNOLOGY XP-2, pertencente ao Instituto de Física da UFRGS, apresentado na Figura 3.18.



Figura 3.18 - Perfilômetro da marca AMBÍOS TECHNOLOGY XP-2 pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

3.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 0,2 e 200 Å. A interação de um feixe de raios-X sobre um material cristalino pode gerar ondas que interferem entre si de forma construtiva ou destrutiva, dependendo da fase. A formação

da interferência construtiva, ou seja, quando o máximo de uma onda está alinhado com o máximo da outra, se dá quando as ondas esféricas geradas em átomos localizados em planos cristalinos em diferentes profundidades do material se encontram em determinados ângulos. Esse fenômeno é descrito pela lei de Bragg, conforme a equação [34]

$$n.\lambda = 2.d\sin\theta \quad (3.1)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios-x, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe.

A Figura 3.19 apresenta o difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance, pertencente ao Instituto de Física da UFRGS e utilizado para realizar as medidas de difração de raios-x nas amostras deste trabalho.

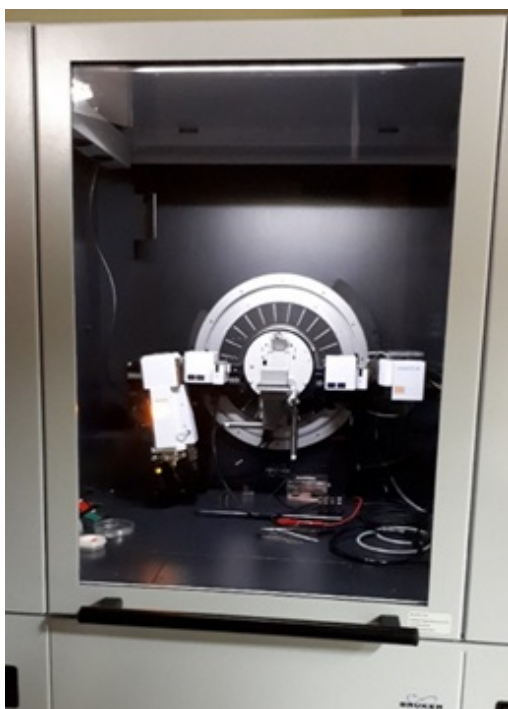


Figura 3.19 - Difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance.

3.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica não destrutiva, que consiste em incidir um feixe de luz na amostra, o qual é absorvido provocando a formação de pares elétron-lacuna pelo efeito de foto-excitação.

As medidas de fotoluminescência deste trabalho foram realizadas em um equipamento pertencente ao Instituto de Física da UFRGS. O equipamento é composto por um monocromador, filtros, grade de difração, laser com comprimentos de onda de 266 nm e 488 nm, além de um criostato com janelas transparentes e temperatura de operação na faixa de 10 a 300 K. O sinal de fotoluminescência é coletado e transferido para o monocromador por fibra óptica. A Figura 3.20 mostra um esquema do equipamento de fotoluminescência no qual, o laser é direcionado por espelhos, passando por um filtro de densidade neutra, atingindo a câmara do criostato onde a amostra é fixada e o sinal é coletado pela fibra óptica. Após essa etapa, o mesmo é focalizado por lentes convergentes, passando por um filtro UV para o monocromador, onde uma CCD envia o espectro para o computador [35].

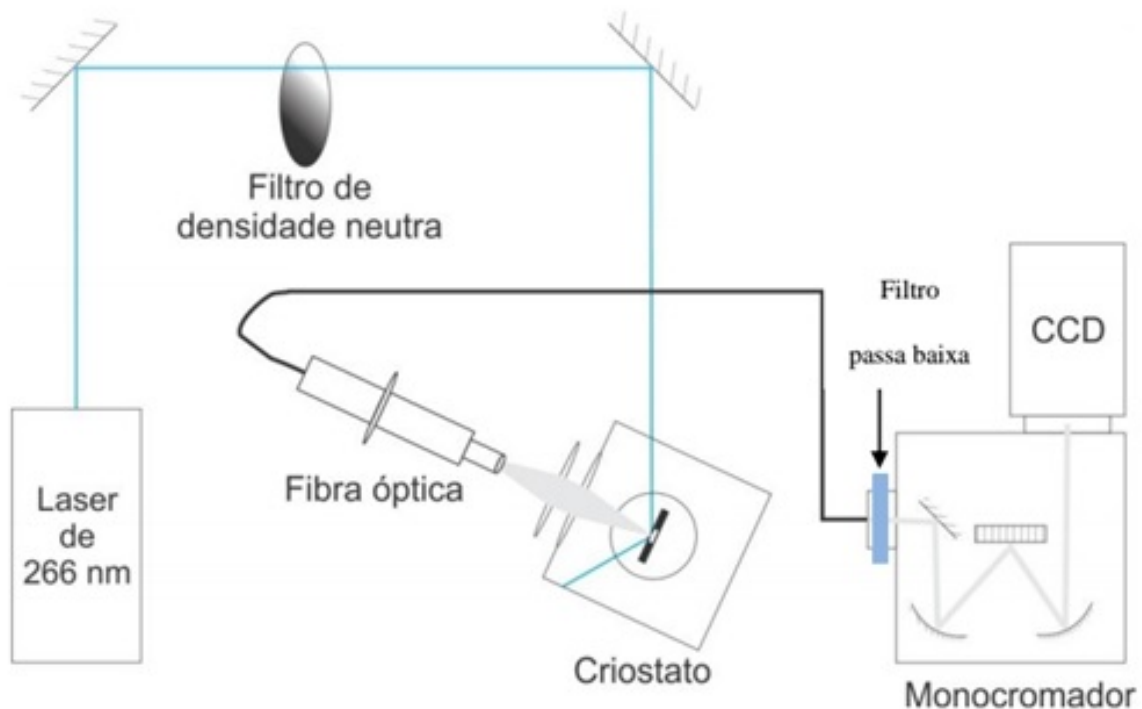


Figura 3.20 - Esquema do equipamento de fotoluminescência.

Fonte: [35]

A Figura 3.21 mostra o equipamento utilizado para as medidas de fotoluminescência deste trabalho.

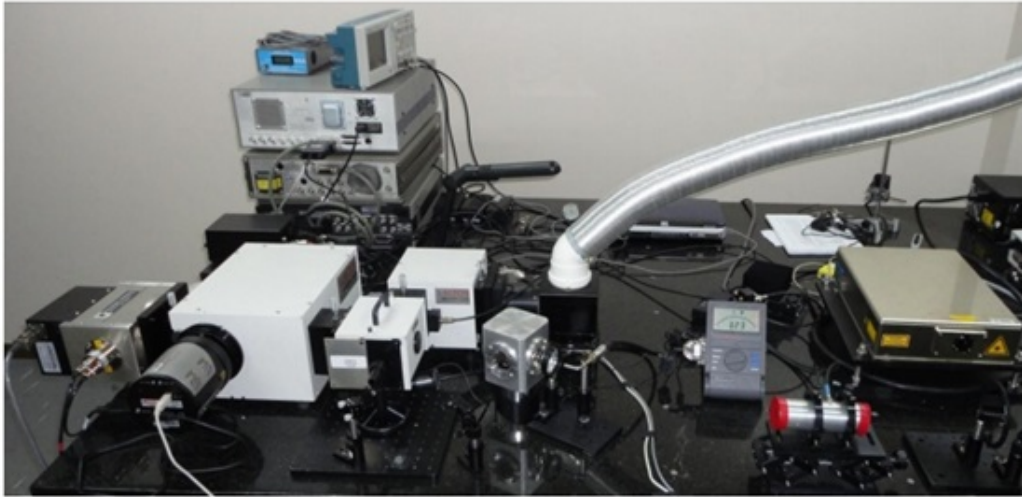


Figura 3.21 - Equipamento utilizado para as medidas de fotoluminescência.

Fonte: [35]

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Análise de Microscopia Óptica

As imagens de microscopia óptica foram realizadas em três amostras distintas de vanadato de bismuto. Duas dessas amostras foram formadas por uma deposição simples, sendo que em apenas uma delas se realizou o tratamento térmico à 350 °C por 1 hora. A terceira amostra que será apresentada nesta seção, foi obtida através de 20 deposições consecutivas seguidas do tratamento térmico, tal como descrito no capítulo 3, seção 3.1.2.

As Figuras 4.1 (a) e 4.1 (b) mostram imagens de microscopia óptica dos filmes com 1 (uma) deposição de BiVO_4 sem e com tratamento térmico (1 hora à 350 °C). A amostra sem tratamento térmico apresenta defeitos com geometria circular, semelhantes à poros, com diâmetro aproximado de 4 μm . Um efeito de ramificação formado por esses defeitos é percebido em uma escala maior, como mostra a figura 4.1 (a). Na amostra submetida ao tratamento térmico de 1 hora à 350 °C, os defeitos apresentam um aumento do diâmetro quando comparados com a amostra sem tratamento térmico. Além disso, não se percebe a formação de uma estrutura macro em escalas maiores.

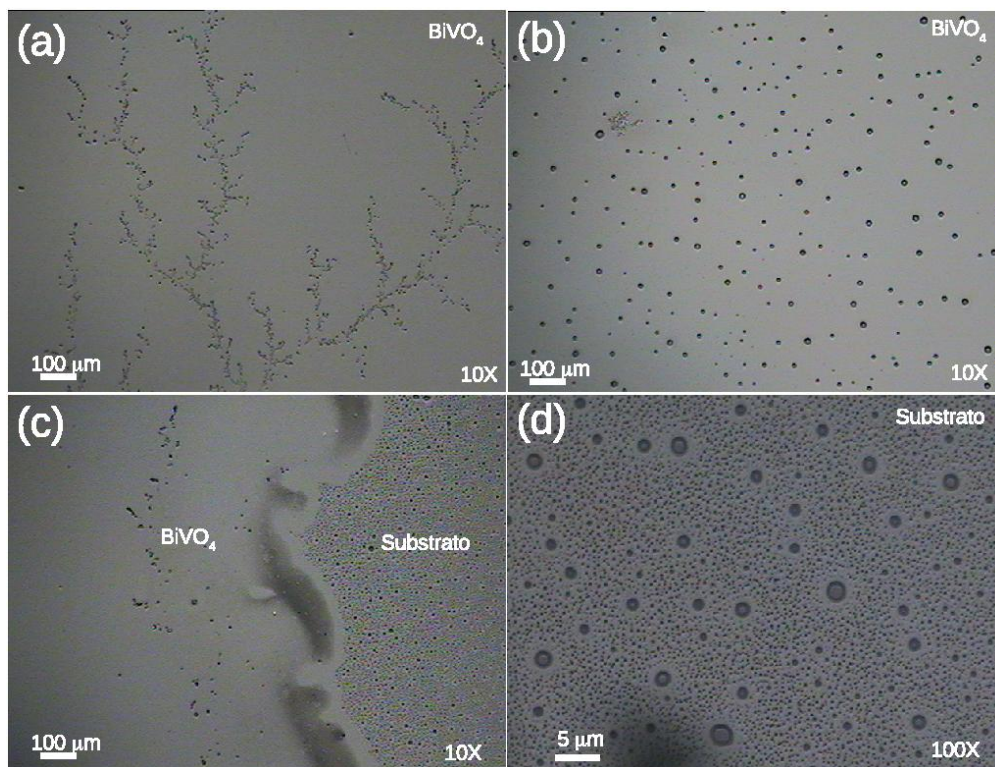


Figura 4.1 - Imagens de microscopia óptica para uma amostra de BiVO_4 com uma deposição sem tratamento térmico em (a), e com tratamento térmico de 1 hora a 350 °C em (b). Região próxima à borda do filme com 1 deposição sem tratamento térmico apresentada em (c), com a região do substrato apresentada em (d).

A Figura 4.1 (c), mostra uma ampliação da região próxima à borda do filme com 1 deposição sem tratamento térmico. Nota-se claramente que na região do substrato (direita) há um número muito maior de poros do que no filme. Uma ampliação da região do substrato é apresentada na Figura 4.1 (d). O tamanho dos poros varia de $7 \mu\text{m}$ até $20 \mu\text{m}$. A alta porosidade do substrato pode influenciar nas propriedades mecânicas do filme, tal como a aderência. Além disso, pode-se concluir que a porosidade observada no filme do composto BiVO_4 são induzidas pelo substrato.

A Figura 4.2(a) apresenta uma imagem com ampliação de 10 vezes de uma região do filme com 20 deposições de BiVO_4 . Assim como no filme com 1 (uma) deposição de BiVO_4 , percebe-se também a presença de porosidade. Uma ampliação da região destacada na Figura 4.2(a) foi feito usando-se microscopia óptica (Figura 4.2 (b)), microscopia de contraste por interferência diferencial (CID) (Figura 4.2 (c)) e microscopia de campo escuro (Figura 4.2 (d)). O tamanho dos poros pode ser visto mais facilmente na Figura 4.2 (b), com diâmetros que variam entre $4 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$. Observa-se na imagem obtida com o uso da técnica CID a variação de relevo da microestrutura do filme com 20 deposições de BiVO_4 . O contorno dos grãos formados pelos aglomerados de partículas pode ser vistos nas Figuras 4.2 (c) e 4.2 (d).

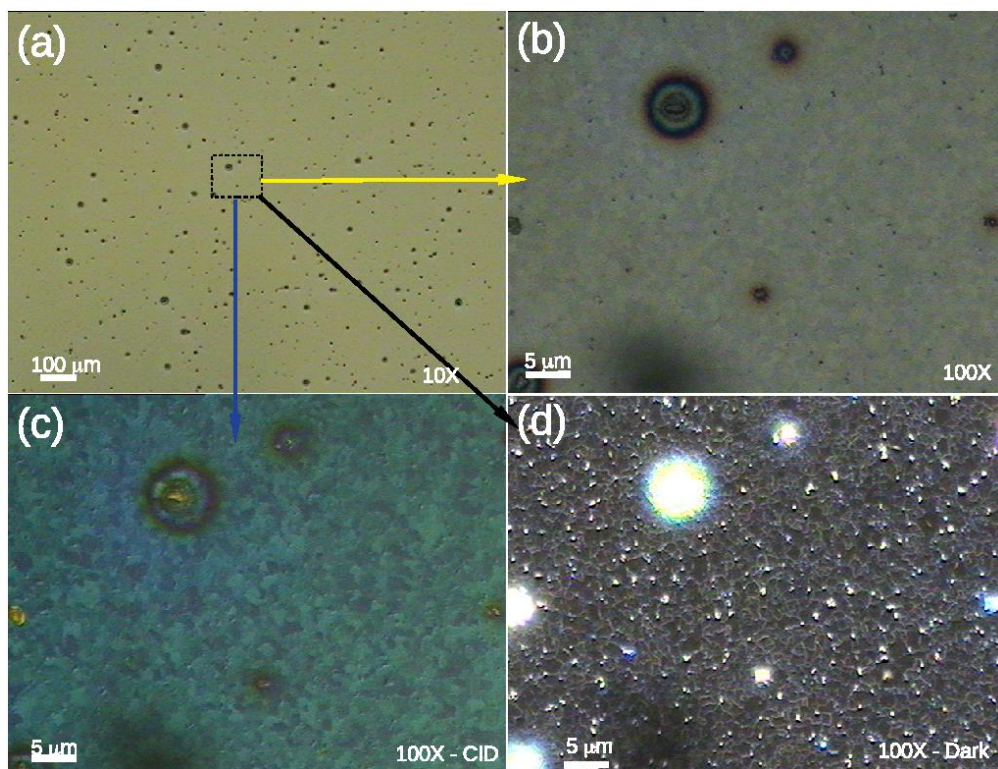


Figura 4.2 - Imagem de microscopia óptica para a amostra com 20 deposições de BiVO_4 em a). A ampliação da região destacada em (a) foi feito usando-se microscopia óptica em (b), microscopia de contraste por interferência diferencial (CID) em (c) e microscopia de campo escuro em (d).

O número dos defeitos induzidos pelo substrato tende a reduzir com o aumento do número de deposições, como pode ser visto nas Figuras 4.3 (a), 4.3 (b) e 4.3 (c). As imagens possuem a mesma magnitude de aumento de 10 vezes.

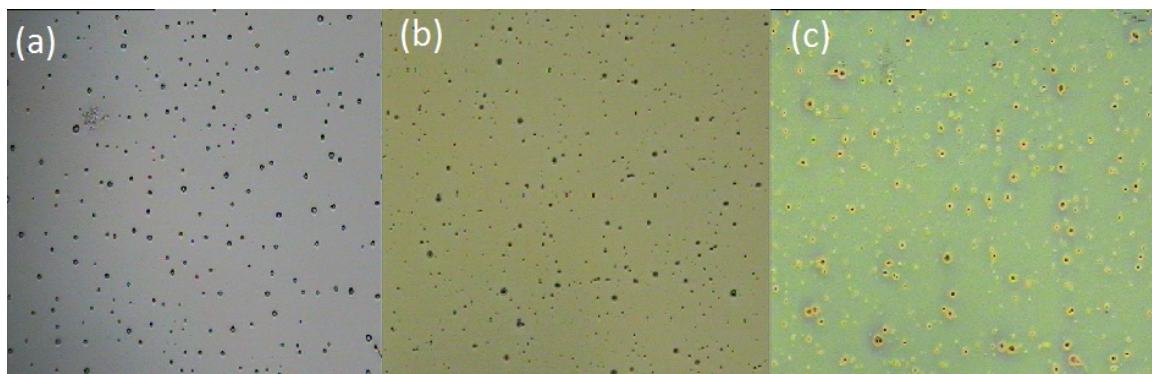


Figura 4.3 - Imagens de microscopia óptica para amostras de BiVO_4 com 1 (uma) deposição em (a), com 20 deposições em (b) e com 40 deposições em (c).

4.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As medidas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em duas amostras de BiVO_4 tratadas termicamente, uma contendo 17 deposições e a outra com 20 deposições.

No filme com 17 deposições de BiVO_4 , apresentado na Figura 4.4, a imagem de MEV mostra aglomerados de partículas distribuídos de forma inhomogênea, com tamanhos variando de $0,15 \mu\text{m}$ a $0,05 \mu\text{m}$.

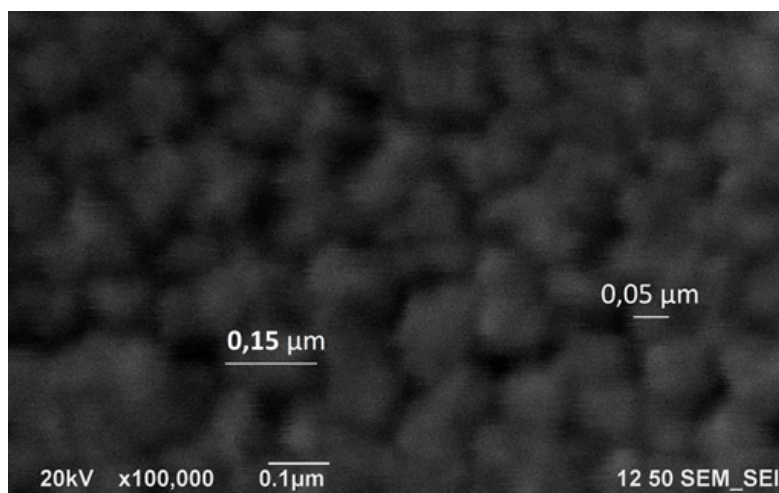


Figura 4.4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme com 17 deposições de BiVO_4 , onde podem ser vistos aglomerados de partículas distribuídos de forma inhomogênea.

As Figuras 4.5 e 4.6, com diferentes ampliações (50.000x e 100.000x, respectivamente), mostram imagens do filme com 20 deposições de BiVO_4 . Percebe-se a presença de aglomerados de partículas com formas e tamanhos distintos distribuídos inhomogeneamente ao longo do filme. As partículas possuem tamanhos que variam de $0,13 \mu\text{m}$ a $0,03 \mu\text{m}$.

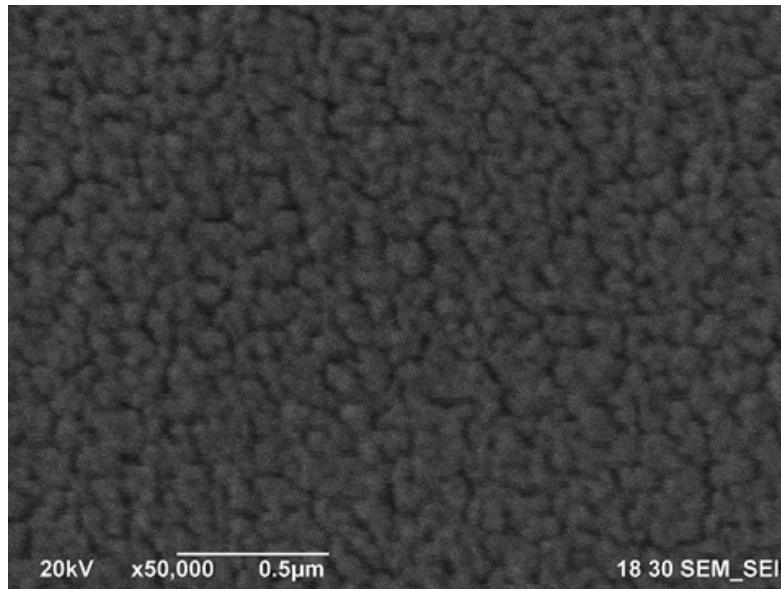


Figura 4.5 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra com 20 deposições de BiVO_4 , onde podem ser vistos aglomerados de partículas distribuídos de forma inhomogênea.

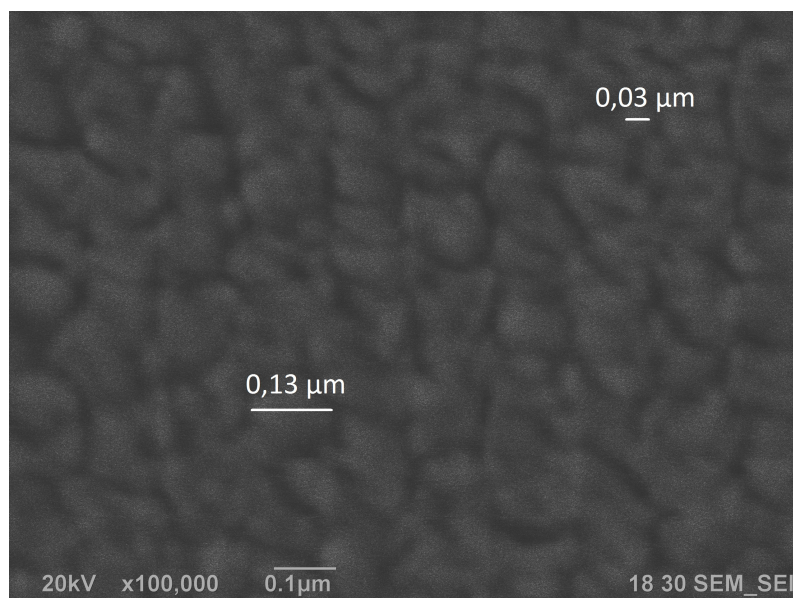


Figura 4.6 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra com 20 deposições de BiVO_4 , com partículas variando de $0,03 \mu\text{m}$ à $0,13 \mu\text{m}$.

4.3 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva

A análise de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), foi realizada na amostra com 20 deposições de BiVO_4 . Na Figura 4.7 temos o espectro de EDS realizado apenas no substrato, para o qual foram utilizadas lâminas de vidro, conforme citado no capítulo 3, seção 3.1.2. O resultado da análise de EDS mostra a presença dos elementos químicos Na, Ca, Si, Mg e Al, que fazem parte da composição esperada para o substrato.

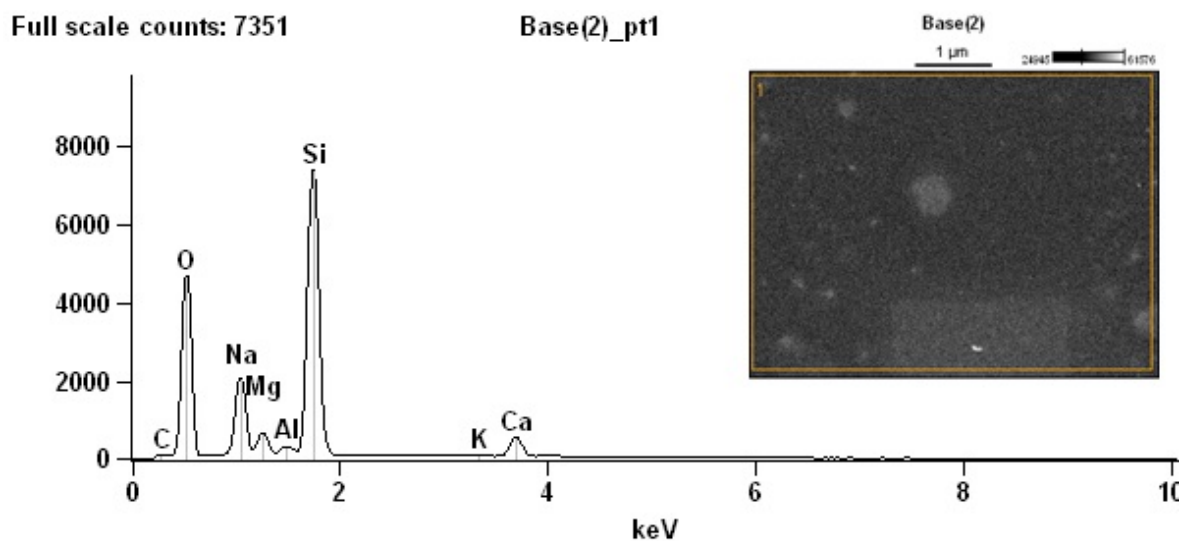


Figura 4.7 - Espectro de energia dispersiva realizada no substrato. O inserto mostra a imagem de MEV da região onde foi realizado a medida de EDS no substrato.

A Figura 4.8 mostra a análise de espectroscopia de energia dispersiva realizada na superfície do filme com 20 deposições. Observa-se a presença dos elementos que compõem o substrato (Si, Ca, Na, Mg e Al) e os elementos esperados para o composto, no caso, o bismuto (Bi), o vanádio (V) e o oxigênio (O). Importante destacar que os elementos O e C não devem ser levados em conta nessa análise pois a contaminação da superfície por esses elementos é muito comum nessa técnica. O EDS detecta os elementos presentes na amostra, a partir da emissão de um feixe de elétrons que incide sobre o material. Os elétrons externos dos átomos são excitados passando para outros níveis energéticos, quando retornam ao seu estado fundamental liberam fótons com energias características das transições eletrônicas. O detector do equipamento é capaz de medir a energia associada ao elétron, e como os elétrons apresentam energias diferentes, é possível determinar desta maneira os elementos presentes no material.

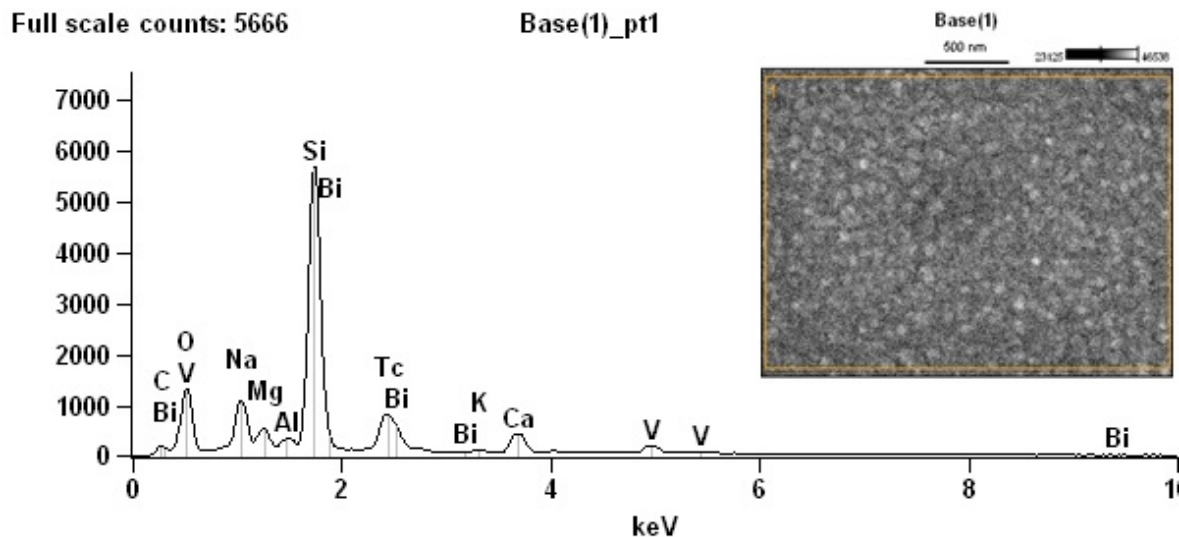


Figura 4.8 - Espectro de energia dispersiva para o filme com 20 deposições de BiVO_4 , onde é possível observar a presença dos elementos esperados para o composto. O inserto mostra a imagem de MEV da região onde foi realizada a medida de EDS.

4.4 Análise de Perfilometria Mecânica

Medidas de perfilometria foram realizadas em amostras de vanadato de bismuto com diferentes números de deposições. Para todos os resultados que serão apresentados nessa seção, o equipamento foi configurado para realizar deslocamentos de 12 mm com velocidade de 0,05 mm/s. Os deslocamentos da ponteira foram realizados nas proximidades da borda do filme, partindo do substrato e terminando sua excursão em uma região contendo filme depositado.

A Figura 4.9 mostra a medida de perfilometria para um filme com 1 (uma) deposição de BiVO_4 e tratamento térmico de 1h. Pode-se dividir o comportamento da sonda em três regiões. Uma região consiste naquela onde há um patamar ($x < 1,45$) e na qual a sonda está em contato com o substrato. Outra região intermediária ($1,45 < x < 1,65$), onde o deslocamento da sonda mostra que a espessura aumenta linearmente com o deslocamento (x). Uma terceira região para valores superiores a 1,65 mm, na qual observa-se um segundo patamar, indicando que a espessura tende a um valor fixo. A espessura do filme foi determinada a partir da extrapolação do comportamento de regiões distantes da borda do filme, indicadas na Figura 4.9 (retas em azul). Para o caso do filme com apenas uma deposição, obteve-se uma espessura de aproximadamente $0,23 \mu\text{m} \pm 0,005 \mu\text{m}$. A margem de erro foi determinada a partir da dispersão dos pontos no gráfico. O inserto da Figura 4.9 mostra uma ampliação da medida de perfil, nas proximidades da borda do filme. Esse resultado sinaliza um acúmulo excessivo do composto BiVO_4 nessa região. Esse

comportamento esperado é observado em filmes crescidos pela técnica de dip-coating e é comumente denominado de efeito de borda. Esses efeitos de borda estão relacionados a diversos parâmetros da deposição tais como: temperatura da solução e do substrato, viscosidade da solução, substrato utilizado, velocidade de imersão e de emersão entre outros fatores.

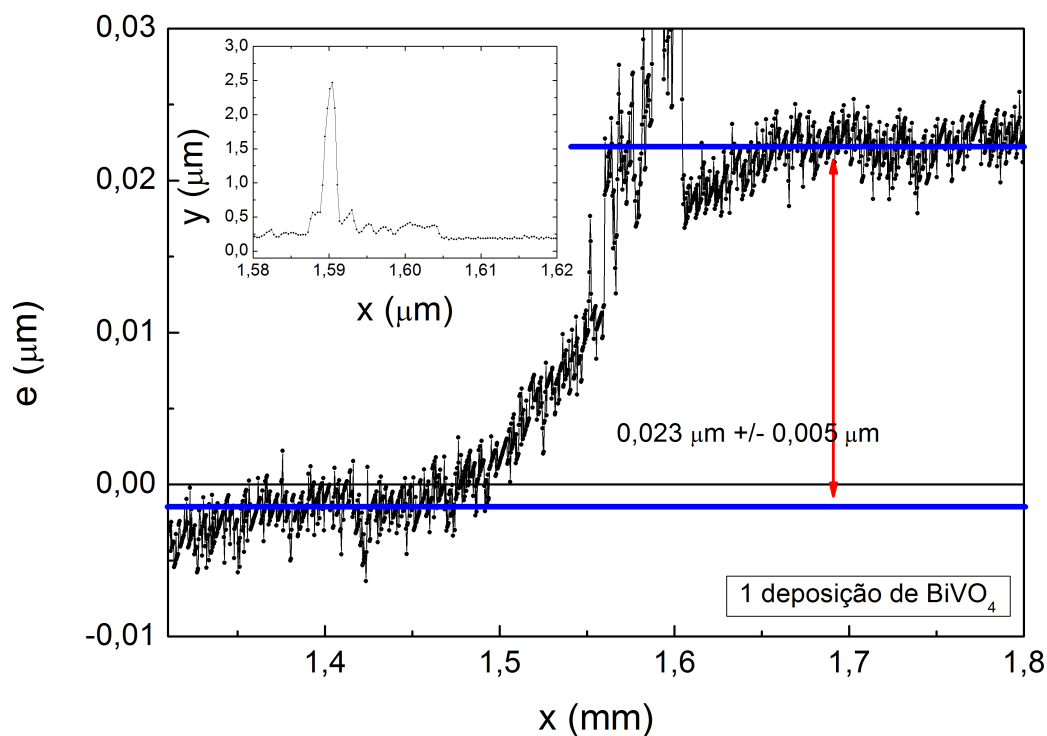


Figura 4.9 - Medida de perfilometria para um filme com 1 (uma) deposição de BiVO_4 e tratamento térmico de 1h.

A Figura 4.10 apresenta o resultado de perfilometria para uma amostra de BiVO_4 com 5 deposições. A espessura obtida para essa amostra foi de aproximadamente $0,41 \mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$. Os números 1, 2, 4 e 5, destacados no gráfico da Figura 4.10, indicam o início e a ordem em que cada deposição foi realizada para a síntese dessa amostra. A letra “i” na Figura 4.10 indica a região onde há um ponto de inflexão, o qual pode estar associado à superposição das bordas da terceira e quarta deposição. Para as amostras com um número maior de deposições não foi possível identificar as mesmas separadamente, como no caso da amostra da Figura 4.10. Os picos presentes no gráfico da Figura 4.10 estão relacionados a presença de defeitos (estruturas circulares semelhantes a poros, como descrito na seção 4.1 deste capítulo), ou partículas de poeira provenientes do ar, presentes na superfície do filme.

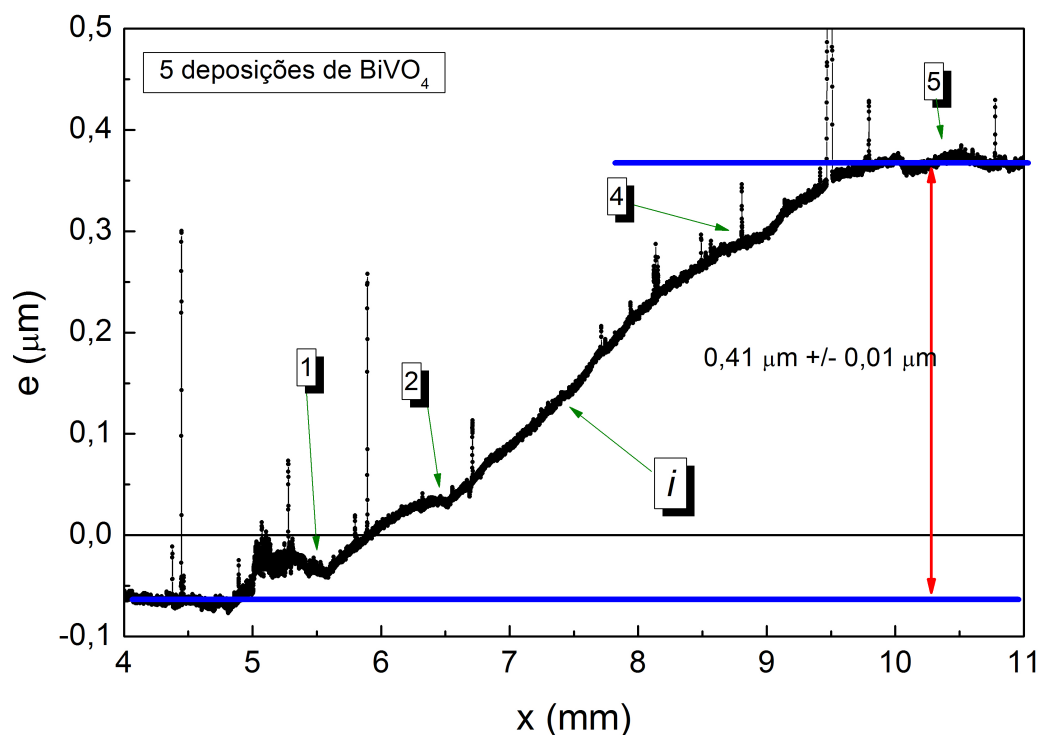


Figura 4.10 - Medida da espessura (e) em função do deslocamento (x) para um filme com 5 deposições de BiVO₄, os números 1, 2, 4 e 5 indicam a sucessão de deposições realizadas nessa amostra. A letra “i” assinala o local onde um ponto de inflexão, o qual sugere a superposição das bordas da terceira e quarta deposições.

A Figura 4.11 (a) mostra a medida de perfilometria para um filme com 40 deposições de BiVO₄. A espessura do filme obtida para essa amostra foi de aproximadamente 0,97 μm +/- 0,03 μm .

Uma ampliação de uma região contendo algumas dessas depressões, indicadas por uma elipse na Figura 4.11 (a), é apresentada na Figura 4.11 (b). A largura da base dessas depressões (3 μm e 8 μm indicados na Figura 4.11 (b)) é da mesma ordem de grandeza do diâmetro das estruturas circulares encontradas na análise de microscopia ótica. Esse resultado vai ao encontro dos resultados de microscopia ótica que mostram a presença dessas estruturas circulares (poros). Importante salientar que, devido a existência de problemas com a calibração, as medidas de perfilometria de uma série de amostras com diferentes números de deposições não puderam ser utilizadas.

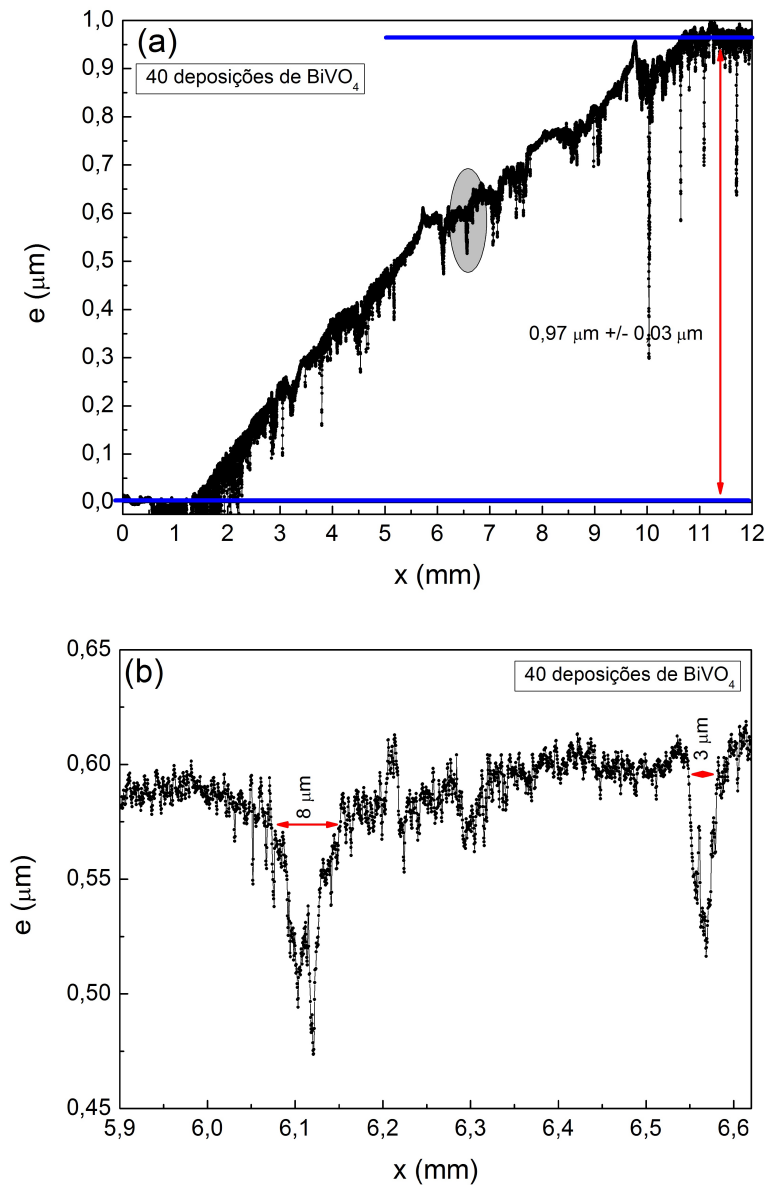


Figura 4.11 - Medida de perfilometria para uma amostra de BiVO_4 com 40 deposições, com espessura de aproximadamente $0,97 \mu\text{m}$ em (a) e há algumas depressões apresentadas em (b).

A Figura 4.12 apresenta resumidamente o gráfico da relação da espessura pelo número de deposições de BiVO_4 . Nota-se uma diminuição na taxa de crescimento da espessura conforme aumenta-se o número de deposições. É provável que ocorra uma melhor compactação do filme com aumento do número de deposições. Dois fatores podem estar contribuindo para essa mudança na taxa de crescimento, como a quantidade de deposições e o tempo de tratamento térmico. No entanto, medidas em uma quantidade maior de amostras, com número de deposições distintas, seriam necessárias para confirmar essa hipótese.

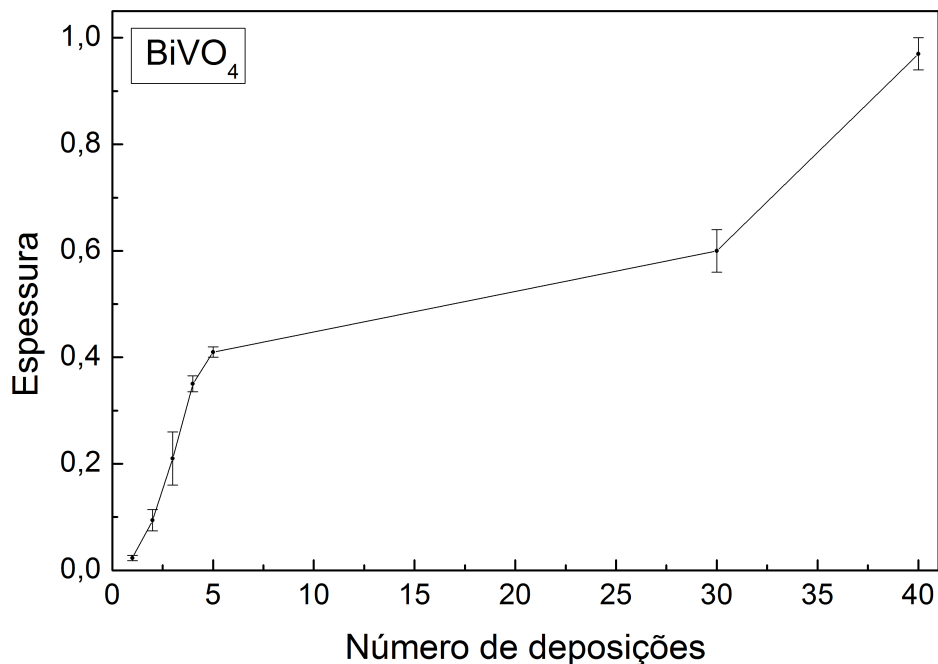


Figura 4.12 - Relação da espessura obtida com o auxílio da técnica de perfilometria, em função do número de deposições de BiVO_4 .

4.5 Análise de difração de raios - X

As medidas de DRX foram realizadas a fim de determinar a estrutura cristalina presente nos filmes de BiVO_4 , já que esse sistema pode apresentar uma fase monoclinica e/ou tetragonal.

A Figura 4.13 mostra o difratograma do filme com 20 deposições de BiVO_4 . Os picos estreitos neste gráfico estão relacionados as difrações de Bragg do composto BiVO_4 , e refletem a presença de uma periodicidade da rede cristalina. O pico largo em torno de 25° se deve à contribuição do substrato (vidro - amorfo).

Os picos de difração presentes nas estruturas cristalográficas monoclinica (**M**) e tetragonal (**T**) [36], estão indicados na Figura 4.13. Percebe-se a presença majoritária dos picos de difração de Bragg relacionados à fase cristalográfica monoclinica. A fase estrutural tetragonal também é observada, porém, esta fase é minoritária pois nota-se apenas um dos picos de difração (24°) e com baixa intensidade.

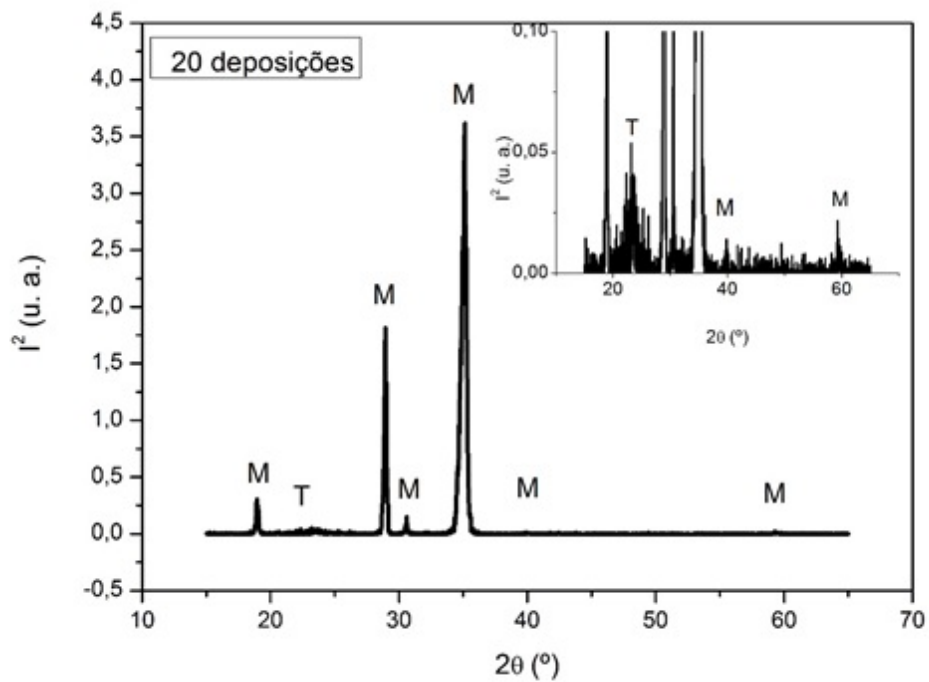


Figura 4.13 - Difratoograma de raios-X da amostra com 20 deposições de BiVO_4 . Os picos de difração relacionados as fases cristalográficas tetragonal e monoclinica estão indicadas na figura com as letras “M” e “T”, respectivamente. Os picos de menor intensidade podem ser vistos melhor no inserto.

A Figura 4.14 apresenta o difratograma de dois filmes, com 15 e 17 deposições de BiVO_4 , apresentando as fases monoclinica e tetragonal. As fases presentes na amostra foram determinadas comparando com os dados encontrados na literatura [36]. Dois picos adicionais, indicados na Figura 4.14 pelo símbolo “*”, não fazem parte de nenhuma das estruturas em que o composto BiVO_4 pode cristalizar. Possivelmente esses picos estão associados a uma fase de óxido de bismuto $\text{BiO}(\text{COOH})$ [37]. Importante frisar que essas duas últimas amostras fazem parte de um lote de amostras em que foram realizadas algumas mudanças na síntese da solução, as quais podem ter gerado um composto diferente do desejado (BiVO_4).

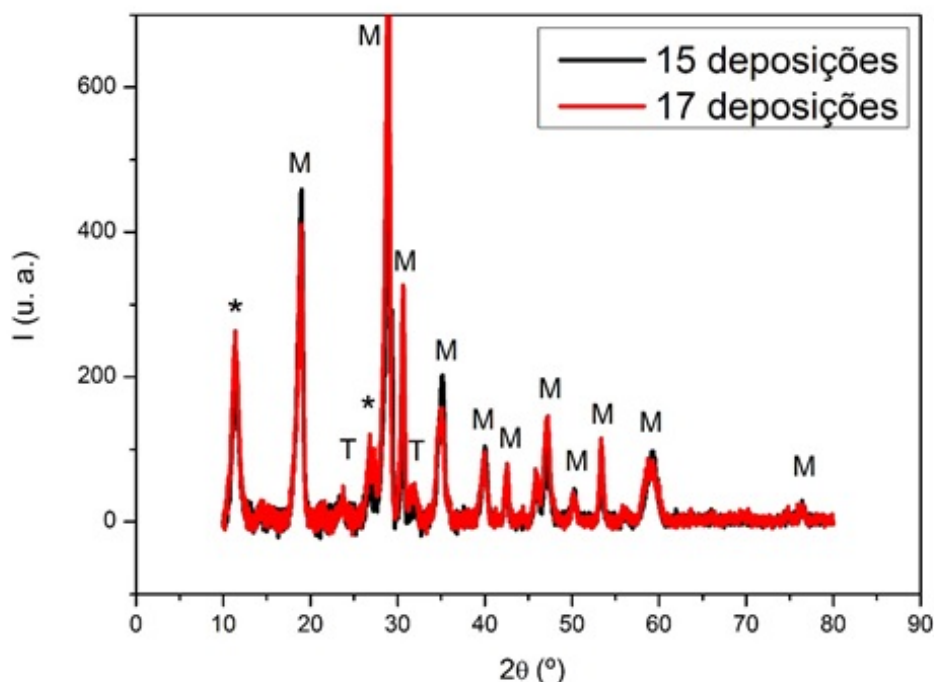


Figura 4.14 - Difratoograma de raios-X para filmes com 15 e 17 deposições de BiVO_4 . Os picos de difração para as fases cristalográficas monoclinica e tetragonal encontrados no composto BiVO_4 estão indicados pelas letras "M" e "T", respectivamente. O asterisco indica as posições dos picos de difração não esperados para nenhuma das fases conhecidas do composto de BiVO_4 .

4.6 Análise de Fotoluminescência (FL)

Medidas de fotoluminescência foram realizadas em uma amostra com 20 deposições consecutivas de BiVO_4 , no intervalo de 16 K a 300 K. Devido a um problema de mau funcionamento ocorrido com a fonte de alimentação do laser, não foi possível a realização de medidas com as demais amostras.

4.6.1 Dados Brutos

A Figura 4.15 apresenta medidas representativas da fotoluminescência realizadas na amostra com 20 deposições de BiVO_4 para três diferentes temperaturas, 16 K, 150 K e 300 K.

As medidas de fotoluminescência realizadas apenas no substrato são apresentadas na Figura 4.16, para as temperaturas de 16 K, 150 K e 300 K. Pode-se notar uma descontinuidade nas curvas das Figuras 4.15 e 4.16, o que se trata de um artefato gerado pela montagem experimental. Isso decorre da rotação do monocromador que divide o espectro em regiões.

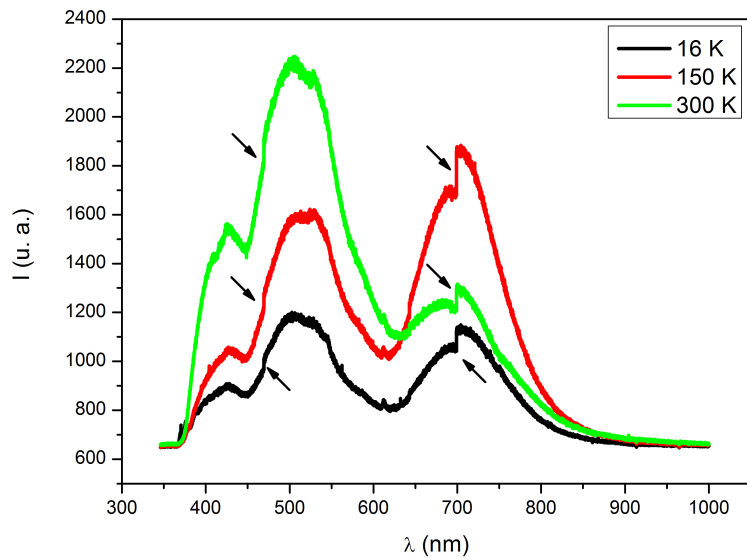


Figura 4.15 - Medidas representativas de fotoluminescência para uma amostra com 20 deposições de BiVO₄ em três diferentes temperaturas. As setas na figura indicam algumas descontinuidades geradas pela rotação do monocromador.

A cada movimento de rotação ocorre uma variação abrupta da intensidade devido a mudança no ângulo de incidência. As setas nas Figuras 4.15 e 4.16 indicam algumas dessas descontinuidades.

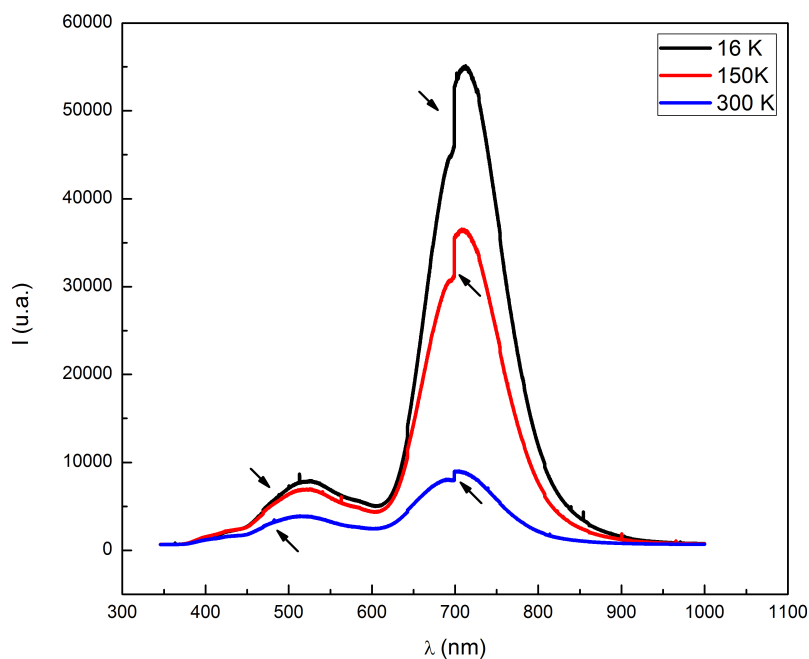


Figura 4.16 - Medidas representativas de fotoluminescência realizadas apenas no substrato para três diferentes temperaturas.

A análise dos resultados está expressa em função da energia do fóton emitido durante o processo de fotoluminescência. Para isso, partimos da relação de Planck-Einstein para a energia,

$$E = h\nu \tag{4.1}$$

onde ν é a frequência e h é a constante de Planck.

Podemos, então, reescrever a expressão 4.1 em termos do comprimento de onda (λ):

$$E = h\frac{c}{\lambda} \tag{4.2}$$

onde $\nu = c/\lambda$ e c é a velocidade da luz no vácuo.

4.6.2 Análise dos Dados

Para analisar melhor a evolução das intensidades dos picos de fotoluminescência (FL) com a temperatura, e também para eliminar qualquer variação de calibração do equipamento, foi necessário normalizar as curvas. Os dados foram normalizados pelo pico mais intenso. As curvas normalizadas foram separadas por região para uma melhor visualização e análise dos dados, os quais serão apresentados a seguir.

Com exceção da curva para a temperatura em 16 K, as demais curvas foram deslocadas entre si para evidenciar a evolução do fenômeno de luminescência com a temperatura.

Na Figura 4.17, apresenta-se o espectro de fotoluminescência normalizado obtido no filme com 20 deposições de BiVO_4 na faixa de energia de 2 eV a 2,34 eV. Percebe-se na Figura 4.17 a presença de dois picos centrados em 2,02 eV e 2,28 eV. O valor do pico de mais alta energia (2,28 eV) é muito próximo do gap encontrado na literatura para esse composto a fase monoclinica que é 2,4-2,5 eV [38]. Como o fenômeno de luminescência pode ter vários mecanismos que dão origem a recombinação radioativa de um elétron e uma lacuna, como visto no capítulo 2, seção 2.2.1, fez-se necessário verificar a largura da banda proibida da amostra utilizada nesse trabalho. Para tal, usou-se a técnica de transmissão óptica.

O resultado da medida de transmissão realizada em temperatura ambiente é mostrado na forma de um gráfico de Tauc e pode ser visto na Figura 4.18. O gráfico de Tauc é usado para determinar a banda óptica em semicondutores.

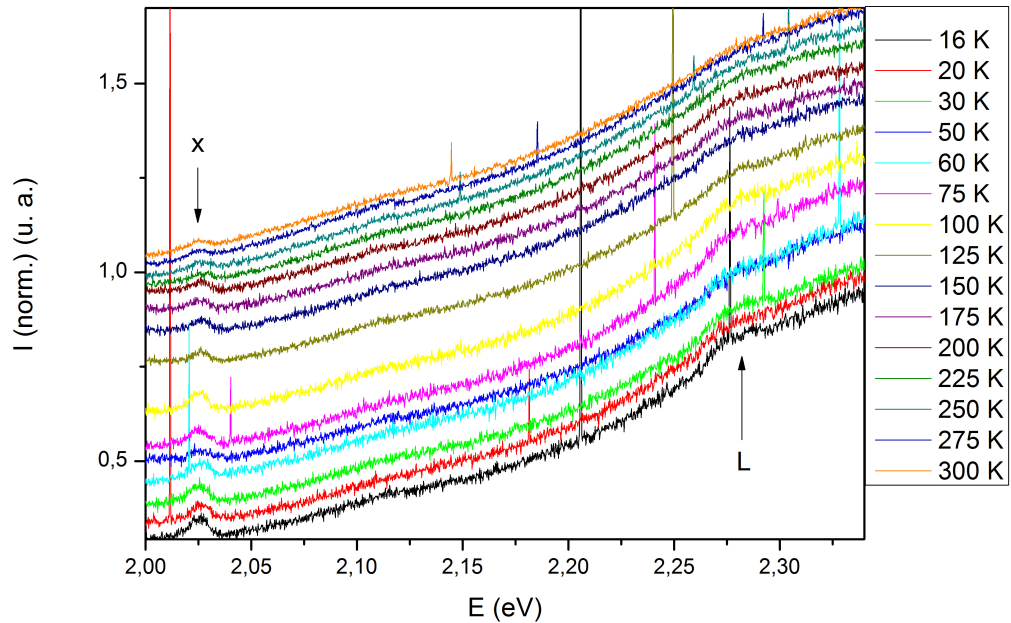


Figura 4.17 - Medidas de fotoluminescência normalizadas para uma amostra com 20 deposições de BiVO_4 em diferentes temperaturas no intervalo de 16 K a 300 K. O “x” indica a emissão de um éxciton livre e “L” indica a emissão de um éxciton ligado.

O gráfico mostra a quantidade $(\alpha h\nu)^{1/r}$, onde α é o coeficiente de absorção do material, h é a constante de Planck, ν é a frequência e $1/r$ é o valor da natureza da transição ($r = 1/2$ para transições permitidas diretas). O valor do gap é obtido pela extrapolação do regime de altas energias para intensidade nula (reta tracejada), como indicado na Figura 4.18. Encontrou-se um gap de 2,47 eV, dentro do esperado para o composto (2,4 - 2,5 eV) [38]. O aumento lento da quantidade $((\alpha h\nu)^{1/2})$, visto na faixa de energia entre 2,25 e 2,5 eV (Figura 4.18), associado a observação de um pico largo na fotoluminescência em 2,28 eV (Figura 4.17), é um forte indício de que há defeitos na rede cristalina do BiVO_4 causando pequenas modificações na estrutura de bandas.

A luminescência observada em 2,02 eV mostrada na Figura 4.17 está associada ao processo de recombinação de um éxciton livre que tem uma energia de ligação de aproximadamente 450 meV. Essa energia de ligação excitônica é da mesma ordem de grandeza das energias encontradas em semicondutores como KCl (400 meV) e KI (480 meV), por exemplo [39]. O pico com energia de 2,02 eV, está associado a transição intrínseca do BiVO_4 . No entanto, os demais picos, estão associados a transições extrínsecas e refletem a presença de defeitos ou de impurezas, dando origem a estados localizados dentro do gap semiconductor.

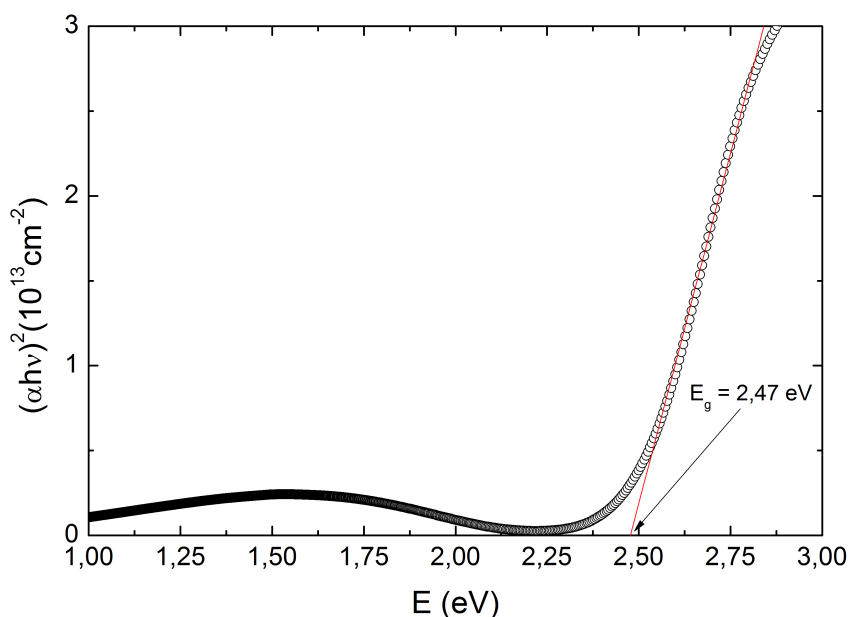


Figura 4.18 - Medida de transmissão óptica realizada na amostra com 20 deposições de BiVO_4 em temperatura ambiente. O valor do gap semicondutor (2,47 eV) foi obtido através da extrapolação do regime de altas energias para intensidade nula.

O pico de fotoluminescência para a energia de aproximadamente 2,28 eV, é mais largo que os outros picos com energia inferior a 2,02 eV, com largura de maior que 0,05 eV. A natureza aleatória dos defeitos é a responsável pelo alargamento do pico em 2,28 eV, o que gera estados com energias levemente distintas. Observando a Figura 4.17 é possível perceber que com o aumento da temperatura a intensidade da fotoluminescência para a energia de 2,28 eV diminui. A origem de cada emissão é indicada na Figura 4.17 com “x” para um éxciton livre e “L” para um éxciton ligado.

No intuito de avaliar a evolução da intensidade da fotoluminescência com a temperatura, realizou-se um tratamento dos dados para a remoção do background. A subtração do background dos dados brutos foi feita utilizando o programa de computador FullProf-Suite[®], a qual consistiu em selecionar as curvas deixando livre apenas os picos de menor intensidade. Com esse processo também é possível diminuir a descontinuidade das curvas, devido a variação abrupta da intensidade causada pela montagem experimental. A Figura 4.19 ilustra o método usado para remoção do background. Na curva em preto temos os dados brutos, e a curva em vermelho é o ajuste dos dados para a remoção do background, sendo que a curva em azul é a diferença entre as duas curvas descritas anteriormente (dados brutos e background).

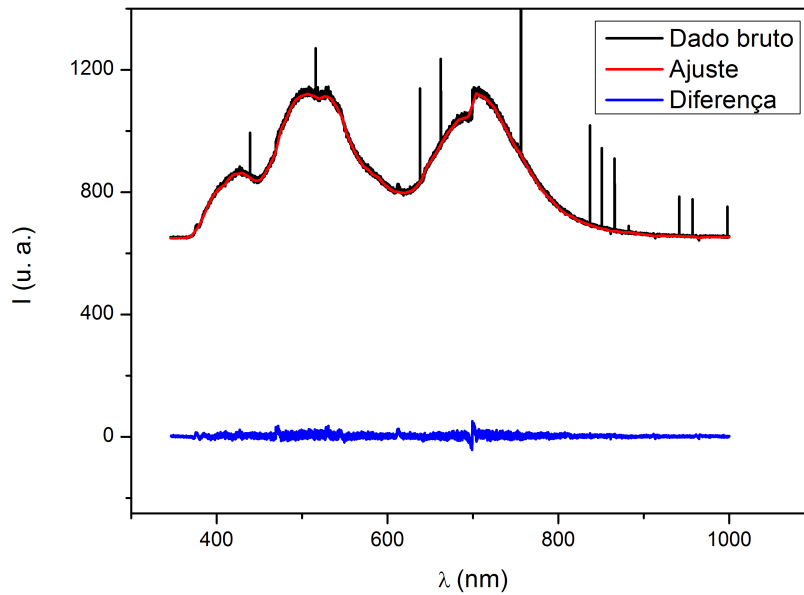


Figura 4.19 - Ilustração da remoção do background para as medidas de fotoluminescência realizadas em uma amostra com 20 deposições de BiVO_4 .

A Figura 4.20 apresenta a ampliação do pico de fotoluminescência indicado por uma seta para uma energia em torno de 2,024 eV, sendo que a largura do pico é de aproximadamente 0,01 eV. A intensidade dos picos diminui com o aumento da temperatura, porém não desaparece, conforme mostra a Figura 4.17. Pode-se observar na Figura 4.17 a presença do pico com variações da intensidade para todas as temperaturas no intervalo de 16 K a 300 K. Para essa energia de 2,024 eV o pico é mais estreito quando comparado com o pico presente para 2,28 eV.

As emissões de fótons com energias 1,47 eV e 1,53 eV mostrados na Figura 4.21 estão associados a estados localizados dentro do gap semicondutor, ou seja, são éxcitons ligados. Porém, diferentemente do pico com energia de 2,28 eV, essas emissões estão associadas a transições eletrônicas entre estados localizados por vacâncias, por desordem ou pela presença de átomos intersticiais. Baseado no estudo teórico de Wan-Jian Yin e colaboradores [40], pode-se especular que esses picos com as energias 1,47 eV e 1,53 eV estejam associados a presença de Bi nos sítios do V. Essa troca atômica daria origem a uma emissão de um éxciton ligado para um aceitador ($[A,X]_{Bi} [Bi]_V$). Esses picos possuem baixa intensidade, tornando difícil a análise da evolução desta com a temperatura. Porém, os picos estão presentes em toda a faixa de temperatura estudada no intervalo de 16 K à 300 K.

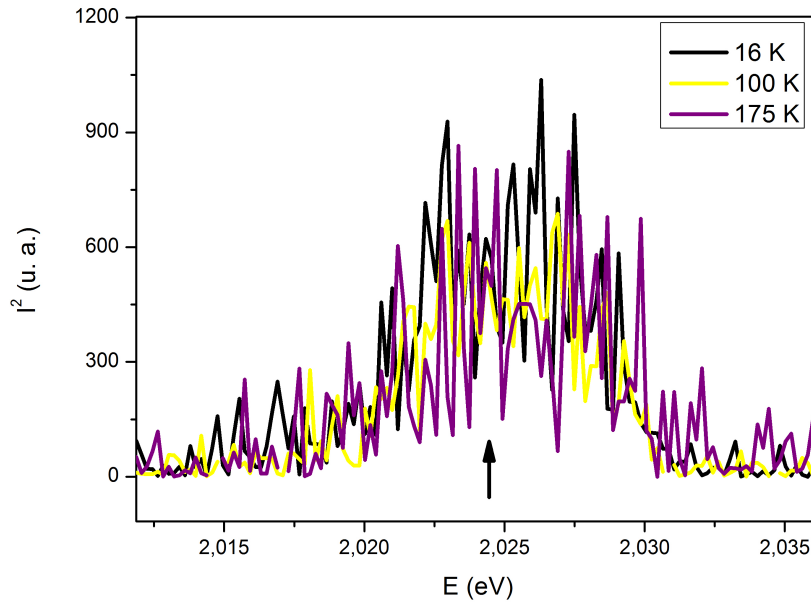


Figura 4.20 - Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, indicado pela seta, em torno do pico com $E= 2,024$ eV para algumas isothermas.

Esses dois aspectos, a fraca dependência com a temperatura e a baixa intensidade do sinal da fotoluminescência, corroboram com a hipótese destes picos estarem associados a presença de desordem atômica na rede cristalina.

As emissões observadas no espectro em torno das energias de 1,65 eV e 1,68 eV, como pode ser observado na Figura 4.21, ocorreram em temperaturas inferiores à 100K e 50 K, respectivamente. Isso ocorre pois em temperaturas superiores a essas, a recombinação entre elétrons e lacunas dão origem a um fônon. Em outras palavras, a energia de ligação dos éxcitons é dissipada na rede cristalina. A dependência da intensidade da fotoluminescência com a temperatura é um forte indício de que esses estados são gerados por defeitos na rede cristalina. Com base nos resultados de fotoluminescência e no trabalho de Wan-Jian Yin e colaboradores [40], acredita-se que a origem da emissão de um fóton com energias de 1,65 eV e 1,68 eV deve estar associada a presença de V intersticial, que distorce a periodicidade da rede cristalina e cria níveis energéticos próximos a banda de condução.

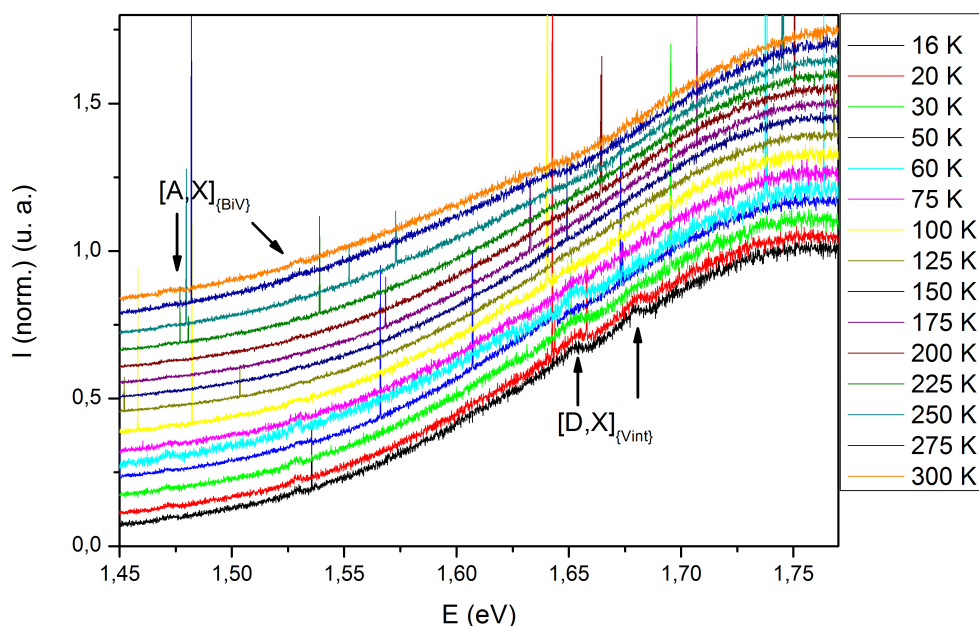


Figura 4.21 - Medidas de fotoluminescência normalizadas para uma amostra com 20 deposições de BiVO_4 em diferentes temperaturas, no intervalo de 16 K a 300 K. $[A,X]$ indica a emissão de um éxciton ligado para um aceitador ionizado e $[D,X]$ para um doador ionizado. Os índices $[\text{Bi}]_V$ e V_{int} referem-se à formação dos estados eletrônicos originados pela presença de um Bi no sítio do V e um V intersticial, respectivamente.

A Figura 4.22 mostra a ampliação do pico de fotoluminescência em função da energia sem o background, para uma energia em torno de 1,652 eV para diferentes temperaturas. A largura do referido pico é de aproximadamente 0,0186 eV. O fenômeno de luminescência não é detectado em temperaturas superiores a 60 K. Os dados normalizados apresentados na Figura 4.21 mostram todas as temperaturas para o pico com energia em torno de 1,652 eV. Para as temperaturas de 50 K e 75 K há uma diminuição da intensidade do pico, com um aumento na intensidade em 60 K conforme mostra a Figura 4.21. Entretanto, mais experimentos seriam necessários para verificar se esse comportamento é da amostra ou apenas um artefato.

A emissão no espectro de fotoluminescência com energia em 1,68 eV mostrado na Figura 4.21, apresenta dois picos de energia em torno de 1,675 eV e 1,679 eV, conforme mostra a Figura 4.23. A intensidade dos picos para a temperatura de 16 K é mais intensa, e conforme aumentamos a temperatura a intensidade destes diminui. O pico com energia de 1,679 eV é observado somente em temperaturas inferiores a 30 K. No entanto, a emissão em 1,675 eV foi detectada apenas no espectro obtido em mais baixa temperatura ($T = 16$ K). A largura dos picos de energia 1,675 eV e 1,679 eV são de aproximadamente 0,0037

eV e 0,0063 eV, respectivamente. Esses picos são mais estreitos quando comparados com o pico de energia em torno de 1,652 eV.

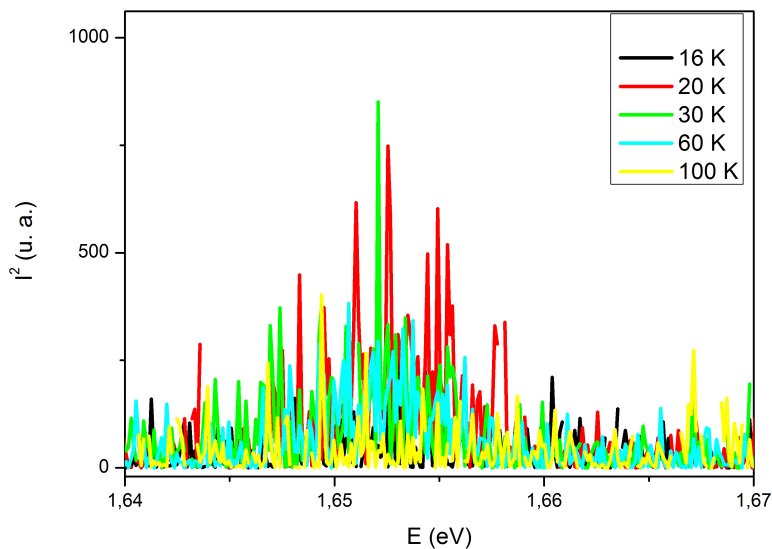


Figura 4.22 - Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, em torno do pico com $E= 1,652$ eV para algumas isotermas.

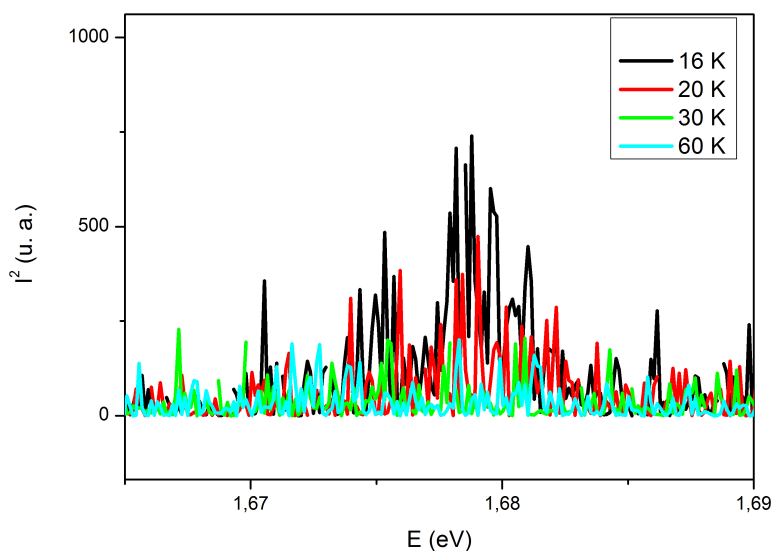


Figura 4.23 - Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, em torno dos picos com $E= 1,675$ eV e $E= 1,679$ eV.

A Figura 4.24 apresenta a evolução da intensidade máxima dos picos em função da temperatura para os valores de energia de 1,652 eV (Figura 4.24 (a)), 1,675 eV (Figura 4.24 (b)) e 1,679 eV (Figura 4.24 (c)). Percebe-se que a intensidade dos picos de fotoluminescência é fortemente dependente da temperatura. Esse efeito pode estar relacionado a ocupação dos estados eletrônicos por ativação térmica. A dependência do tipo exponencial observada mais explicitamente para a energia de 1,679 eV (Figura 4.24 (c)) é mais um indício de que a origem desse comportamento está relacionada a ativação térmica.

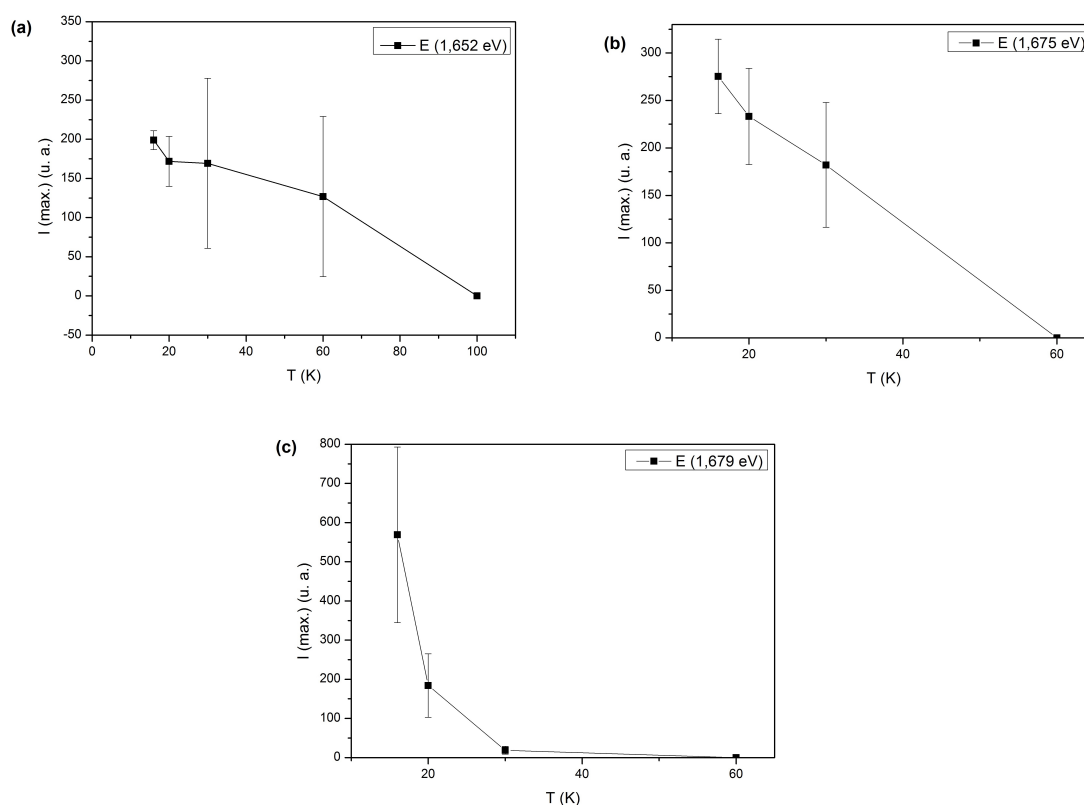


Figura 4.24 - Evolução da intensidade dos picos em função da temperatura para valores fixos de energia, em (a) 1,652 eV, (b) 1,675 eV e (c) 1,679 eV.

Os três picos centrados em energias em torno de 3,2 eV, 3,3 eV e 3,35 eV, apresentados na Figura 4.25, possuem energias superiores do gap semicondutor esperado para qualquer uma das estruturas cristalográficas encontradas para o composto BiVO_4 (2,4-2,5 eV para a estrutura scheelite monoclinica e 2,9-3,1 eV para a estrutura tipo zircônia tetragonal) [4,6,7,9–11,38]. Sendo assim, essas energias em 3,2 eV, 3,3 eV e 3,35 eV não são condizentes com nenhum processo de luminescência esperado para o composto BiVO_4 . A natureza dos picos com energias em 3,2 eV, 3,3 eV e 3,35 eV no espectro pode estar relacionada a presença de uma fase secundária formada por um composto diferente do BiVO_4 . A

análise das medidas de DRX sugerem a presença de uma fase de óxido de bismuto nos filmes com 15 e 17 deposições de BiVO_4 . Baseado nesses dois resultados, pode-se supor que a origem das emissões com energias superiores a 3 eV, observadas nos espectros de fotoluminescência em baixas temperaturas são provenientes de uma fase formada por um óxido de bismuto, muito provavelmente do composto BiOCCOOH [37].

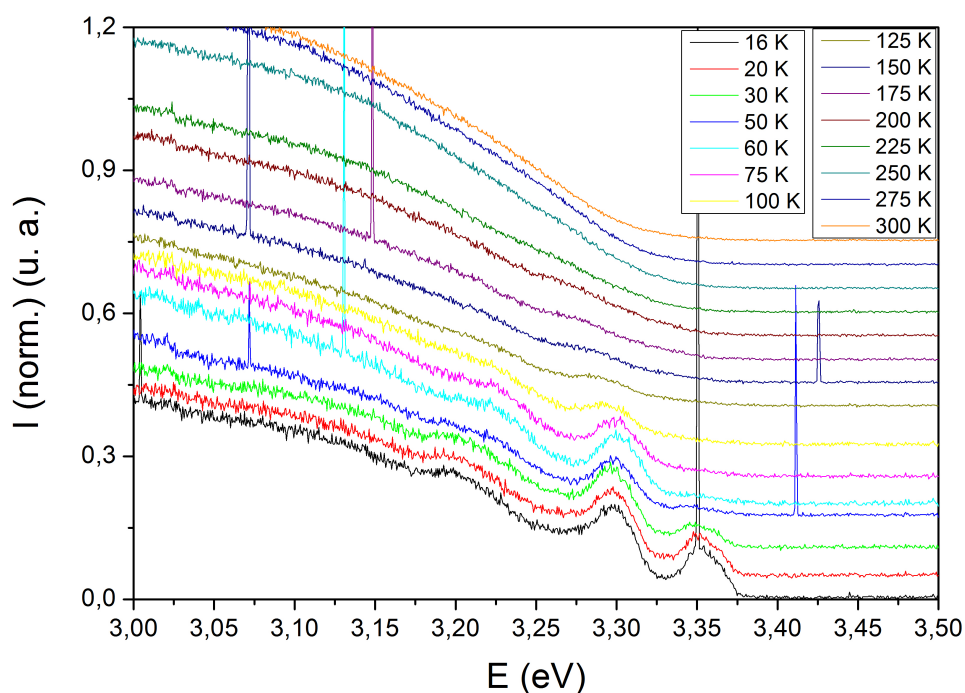


Figura 4.25 - Medidas de fotoluminescência normalizadas para uma amostra com 20 deposições de BiVO_4 em diferentes temperaturas, no intervalo de 16 K a 300 K.

Uma ampliação do quadrado da intensidade da fotoluminescência em função da energia para as regiões em torno das emissões de $E= 3,30$ eV e $E= 3,35$ eV são apresentadas nas Figuras 4.26 e 4.27. A largura dos picos são de aproximadamente 0,04 eV. Conforme aumenta-se a temperatura, o fenômeno de luminescência diminui até não ser mais detectado. O pico com energia de 3,30 eV não é observado em temperaturas superiores a 200 K. No entanto, não se há mais a emissão com energia em torno de 3,35 eV para temperaturas superiores a 50 K.

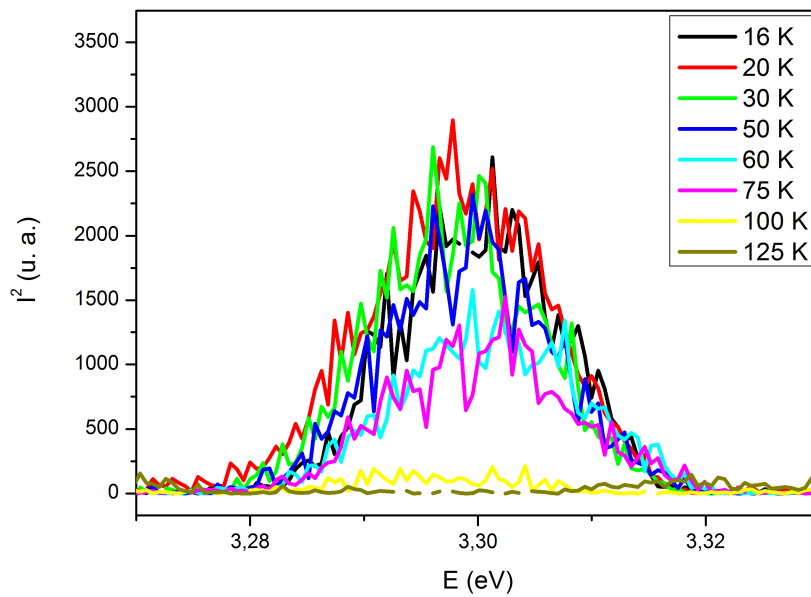


Figura 4.26 - Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, em torno do pico com $E = 3,30$ eV.

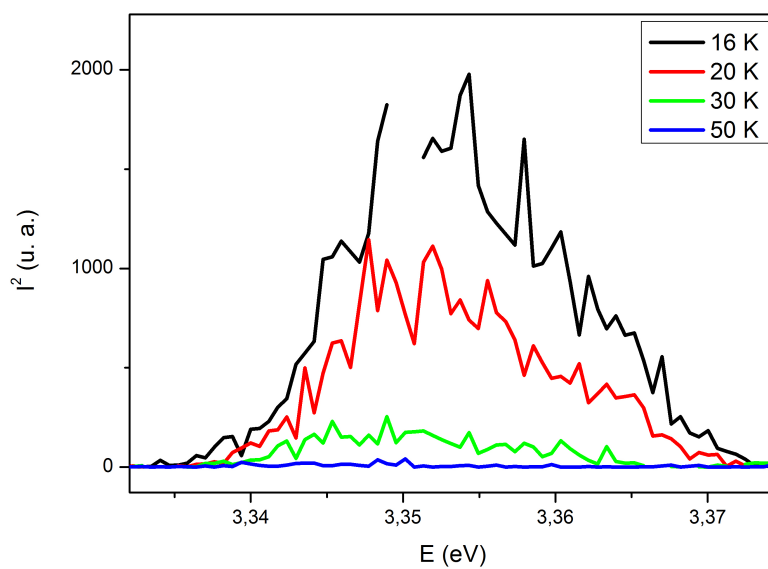


Figura 4.27 - Intensidade do sinal de luminescência ao quadrado em função da energia, em torno do pico com $E = 3,35$ eV.

A intensidade máxima em função da temperatura para os picos das energias de 3,30 eV e 3,35 eV são apresentadas na Figura 4.28 (a) e (b), respectivamente. Percebe-se que a intensidade máxima da fotoluminescência diminui conforme aumenta-se a temperatura e, em $T > 125\text{K}$ para o pico com energia de 3,30 eV (Figura 4.28 (a)) e $T > 50\text{K}$ para o pico com energia de 3,35 eV (Figura 4.28 (b)) não são mais observados.

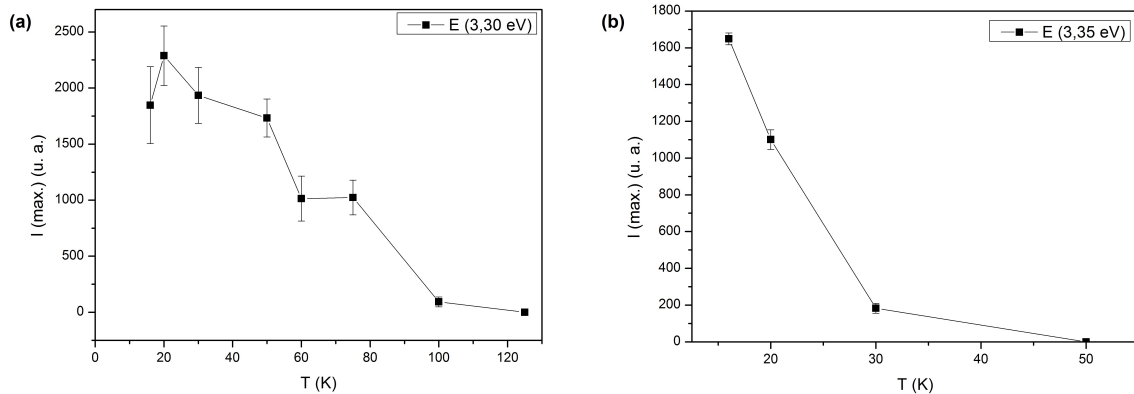


Figura 4.28 - Evolução da intensidade dos picos em função da temperatura para valores fixos de energia, em (a) 3,30 eV e em (b) 3,35 eV.

O diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 4.29 resume a discussão dos dados obtidos com o estudo das propriedades óticas realizados nos filmes do composto BiVO_4 desenvolvido nesse trabalho, apoiado pelo estudo de Wan-Jian Yin e colaboradores [40]. Encontrou-se a formação de cinco estados eletrônicos localizados dentro da banda proibida, originados por desordem atômica e pela presença de V intersticial. A desordem atômica causada por substituição de Bi no sítio do V dá origem a dois estados eletrônicos localizados dentro da banda proibida com energias de 1,47 eV e 1,53 eV $[\text{A},\text{X}]_{\text{BiV}}$. No entanto, as transições eletrônicas observadas na fotoluminescência com energias de 1,65 eV, 1,675 eV e 1,679 eV são resultados da recombinação de um elétron da banda de condução com uma lacuna que encontra-se em um estado eletrônico dentro da banda proibida gerado pela presença de V intersticial $[\text{D},\text{X}]_{\text{Vint}}$.

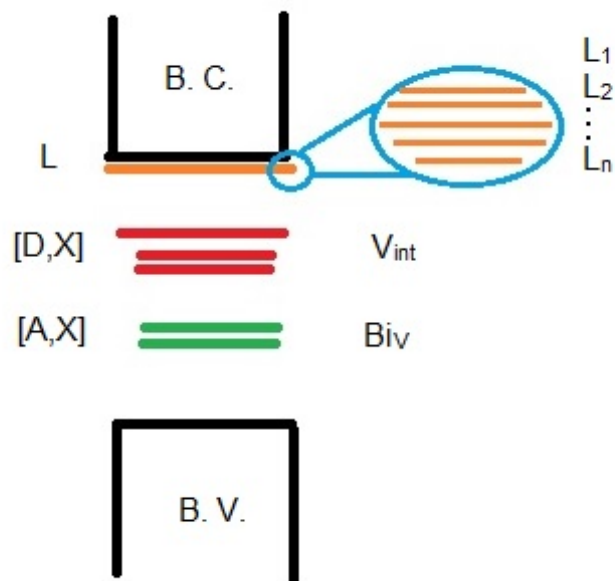


Figura 4.29 - Diagrama de níveis de energia resumindo os resultados obtidos neste trabalho.

O resultado da presença de defeitos distorce a rede cristalina formando estados eletrônicos localizados (L) com energias ligeiramente distintas, devido à natureza aleatória dos defeitos, nas proximidades da base da banda de condução.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as propriedades óticas em amostras do composto vanadato de bismuto (BiVO_4) através da técnica de fotoluminescência em baixas temperaturas, no intervalo de 16 K a 300 K. As soluções de BiVO_4 foram preparadas utilizando o método de decomposição orgânica em metal e a deposição dos filmes finos foram feitas pela técnica de dip-coating.

Os resultados obtidos deste trabalho, são apresentados de forma resumida a baixo:

I - Caracterização microscópica da amostra

- A caracterização microscópica da amostra mostrou a presença de defeitos com geometria circular que são semelhantes a poros, com tamanhos que variam entre $4 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$. Também foi possível observar um efeito de ramificação formados por esses defeitos.
- Esses defeitos presentes nas amostras possivelmente são induzidos pelo substrato. Os defeitos induzidos tendem a reduzir conforme o aumento do número de deposições.
- A análise de microscopia eletrônica de varredura para a amostra com 20 deposições de BiVO_4 apresentou aglomerados de partículas com formas e tamanhos diferentes e distribuídos de forma inhomogênea no filme, variando o tamanho de $0,13 \mu\text{m}$ a $0,03 \mu\text{m}$. Para a amostra com 17 deposições de BiVO_4 o tamanho das partículas variaram de $0,15 \mu\text{m}$ a $0,05 \mu\text{m}$.
- A análise de espectroscopia de energia dispersiva realizada na amostra mostrou a presença dos elementos químicos esperados para o composto de vanadato de bismuto.
- Através das medidas de perfilometria foi possível determinar a espessura dos filmes finos. A espessura do filme para a amostra com apenas uma deposição de BiVO_4 foi de aproximadamente $0,23 \mu\text{m}$. Na borda do filme com 1 (uma) deposição de BiVO_4 foi observado um acúmulo excessivo do composto vanadato de bismuto.
- Esse acúmulo denominado de efeito de borda é esperado em filmes finos crescidos pela técnica de dip-coating, a qual é utilizada neste trabalho.
- A espessura obtida para uma amostra com 5 deposições de BiVO_4 foi de aproximadamente $0,41 \mu\text{m}$. Para essa amostra foi possível identificar o início e a ordem

em que cada deposição do filme foi feita. A espessura obtida para uma amostra com 40 deposições de BiVO_4 foi de aproximadamente $0,97 \mu\text{m}$, sendo que para amostras com um maior número de deposições não foi possível identificar as mesmas separadamente, como no caso da amostra com 5 deposições.

- A amostra com 40 deposições apresentou algumas depressões com uma largura que varia de $3 \mu\text{m}$ a $8 \mu\text{m}$. Essas depressões foram identificadas como sendo da mesma ordem de grandeza das estruturas circulares semelhantes a poros encontradas na análise de microscopia óptica.
- Foi possível observar uma diminuição na taxa de crescimento da espessura dos filmes com o aumento do número de deposições.
- A análise de difração de raios - x para a amostra com 20 deposições de BiVO_4 mostrou picos que correspondem a fase cristalográfica monoclinica do composto. Foi identificado também um pico correspondente a fase tetragonal, porém esse pico é de baixa intensidade.
- As amostras com 15 e 17 deposições de BiVO_4 apresentaram as fases cristalográficas monoclinica e tetragonal, juntamente com a presença de dois picos que não fazem parte de nenhuma dessas duas estruturas. Esses picos desconhecidos podem estar relacionados a uma fase de BiOCCOOH , a qual possivelmente se formou em função de uma alteração no procedimento de síntese da solução.

II - Fotoluminescência

- Os picos observados no espectro de fotoluminescência estão associados a uma recombinação radioativa de elétron e lacuna no filme de BiVO_4 . A largura da banda proibida para o BiVO_4 com estrutura monoclinica obtida neste trabalho foi de $2,47 \text{ eV}$, esse valor é muito próximo do encontrado na literatura sendo aproximadamente $2,4\text{-}2,5 \text{ eV}$.
- Os picos com energias em torno de $1,47 \text{ eV}$ e $1,53 \text{ eV}$, estão associados a estados localizados dentro do gap semicondutor, ou seja, são éxcitons ligados. Como eles são de baixa intensidade, torna-se difícil a análise da evolução da intensidade com a temperatura. A fraca dependência com a temperatura e a baixa intensidade do sinal da fotoluminescência, sugerem que estes picos possam estar associados a presença de impurezas.
- As emissões das energias em torno de $1,65 \text{ eV}$ e $1,68 \text{ eV}$ ocorrem em temperaturas inferiores à 100 K e 50 K , respectivamente. Isso ocorre porque em temperaturas

superiores a essas a recombinação entre elétrons e lacunas dá origem a um fônon. A dependência da intensidade da fotoluminescência com a temperatura é um forte indício que esses picos são gerados por defeitos na rede cristalina. O pico em torno de 1,68 eV é mais estreito quando comparado com o pico de energia em torno de 1,65 eV.

- Os picos com energias em torno de 2,02 eV e 2,28 eV estão associados a transições intrínsecas do BiVO_4 . Os picos com energias inferiores a 2,02 eV estão associados a transições extrínsecas e refletem a presença de defeitos ou impurezas, as quais dão origem a estados localizados dentro do gap semicondutor. A intensidade do pico com energia de 2,02 eV sofre algumas variações com o aumento da temperatura, porém os picos estão presentes em toda a faixa de temperatura estudada (16 K a 300 K). O pico de fotoluminescência para a energia de aproximadamente 2,28 eV é mais largo que os demais picos mencionados, com largura de aproximadamente 0,0256 eV.
- Os picos com energias em torno de 3,2 eV, 3,3 eV e 3,35 eV não são condizentes com nenhum processo de luminescência esperado para qualquer uma das estruturas cristalográficas do BiVO_4 . Esses picos presentes no espectro podem estar relacionados a presença de uma fase secundária formada por um composto diferente do vanadato de bismuto, podendo ser um óxido de vanádio ou óxido de bismuto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JONG, W. D.; LANGE, J. D. **X-ray study of pucherite**. 2018. http://www.minsocam.org/ammin/AM21/AM21_809.pdf. Online; accessed 11 may 2018. 21
- [2] QURASHI, M.; BARNES, W. A preliminary structure for pucherite, bivo₄. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, Mineralogical Society of America, v. 37, n. 5-6, p. 423–426, 1952. 21
- [3] ROTH, R.; WARING, J. Synthesis and stability of bismutotantalite, stibiotantalite and chemically similar ab₀₄ compounds. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, Mineralogical Society of America, v. 48, n. 11-12, p. 1348–1356, 1963. 22
- [4] PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K.-S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013. 22, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 85
- [5] BIERLEIN, J.; SLEIGHT, A. Ferroelasticity in bivo₄. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 16, n. 1, p. 69–70, 1975. 22, 24, 25
- [6] ZHAO, Z.; LI, Z.; ZOU, Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite bivo₄. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 10, p. 4746–4753, 2011. 22, 23, 25, 30, 31, 32, 85
- [7] TOKUNAGA, S.; KATO, H.; KUDO, A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal bivo₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 13, n. 12, p. 4624–4628, 2001. 24, 25, 26, 27, 85
- [8] LIM, A. R.; CHOH, S. H.; JANG, M. S. Prominent ferroelastic domain walls in bivo₄ crystal. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 7, n. 37, p. 7309, 1995. 25, 26
- [9] KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline bivo₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 121, n. 49, p. 11459–11467, 1999. 25, 85

- [10] WALSH, A.; YAN, Y.; HUDA, M. N.; AL-JASSIM, M. M.; WEI, S.-H. Band edge electronic structure of bivo4: elucidating the role of the bi s and v d orbitals. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 21, n. 3, p. 547–551, 2009. 25, 85
- [11] YU, J.; KUDO, A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized bivo4. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 16, n. 16, p. 2163–2169, 2006. 25, 26, 27, 28, 29, 85
- [12] SAYAMA, K.; NOMURA, A.; ZOU, Z.; ABE, R.; ABE, Y.; ARAKAWA, H. Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline bivo 4 film electrodes under visible light. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, n. 23, p. 2908–2909, 2003. 26, 29
- [13] MA, Y.; PENDLEBURY, S. R.; REYNAL, A.; FORMAL, F. L.; DURRANT, J. R. Dynamics of photogenerated holes in undoped bivo 4 photoanodes for solar water oxidation. **Chemical Science**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 8, p. 2964–2973, 2014. 26, 29, 49
- [14] DALL‘ANTONIA, L. H.; TACCONI, N. R. de; CHANMANEE, W.; TIMMAJI, H.; MYUNG, N.; RAJESHWAR, K. Electrosynthesis of bismuth vanadate photoelectrodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, The Electrochemical Society, v. 13, n. 5, p. D29–D32, 2010. 27, 28
- [15] SAYAMA, K.; NOMURA, A.; ARAI, T.; SUGITA, T.; ABE, R.; YANAGIDA, M.; OI, T.; IWASAKI, Y.; ABE, Y.; SUGIHARA, H. Photoelectrochemical decomposition of water into h2 and o2 on porous bivo4 thin-film electrodes under visible light and significant effect of ag ion treatment. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 23, p. 11352–11360, 2006. 29, 30
- [16] WANG, F.; SHAO, M.; CHENG, L.; HUA, J.; WEI, X. The synthesis of monoclinic bismuth vanadate nanoribbons and studies of photoconductive, photoresponse, and photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 44, n. 8, p. 1687–1691, 2009. 30, 32, 33
- [17] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; JEARL, W. **Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 448 p. 35, 36, 37, 38
- [18] YOUNG, H.; IV, R. F. **Física IV: ótica e física moderna**. [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC, 2009. 35, 36, 37, 38
- [19] PUREUR, P. **Estado Sólido**. 2. ed. Porto Alegre: Instituto de Física, 2010. 284 p. 35, 36, 37, 38, 43

- [20] OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. D. **Introdução à física do estado sólido**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011. 507 p. 35, 36, 37, 38, 44
- [21] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. et al. **Materials science and engineering: an introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons New York, 2007. 38, 39, 40, 41, 44
- [22] AZÁROFF, L. V.; BROPHY, J. J. *Electronic processes in materials*. 1963. 39, 40, 41
- [23] RALLS, K. M.; COURTNEY, T. H.; WULFF, J. **Introduction to materials science and engineering**. [S.l.]: Wiley New York, 1976. 39, 40, 41
- [24] PATANE, A.; BALKAN, N. **Semiconductor Research: Experimental Techniques**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. 41, 42, 43, 45, 46, 47
- [25] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309–1, 2012. 42, 43, 45, 46, 47
- [26] SILVA, M. R. d. **Investigação das propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas de filmes finos semicondutores de BiVO₄ e NiO para aplicação em fotoeletrocatalise**. 157 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual Paulista (UNESP), Bauru, 2012. 43, 44
- [27] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **The physics and chemistry of sol-gel processing**. [S.l.]: Academic Press, 1990. 51
- [28] JI, G.; ZHAO, M. Membrane separation technology in carbon capture. **Recent Advances in Carbon Capture and Storage**; Yun, Y., Ed, p. 59–90, 2017. 51
- [29] HARTWIG, M. S. **Influência da topografia nas propriedades ópticas de filmes finos de perovskitas**. 98 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018. 52
- [30] VIEIRA, F. S. *Introdução à microscopia*. 2008. 57
- [31] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007. 58
- [32] Universidade de São Paulo. **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia**. 2018. <https://fap.if.usp.br/~lff/imagens.html>. Online; accessed 11 may 2018. 59

- [33] Universidade Estadual de Campinas. **Medidas de caracterização para Microeletrônica**. 2000.
<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Perfilom.pdf>. Online; accessed 22 january 2018. 61
- [34] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. 62
- [35] SOMBRIO, G. **Fotoluminescência de nitreto de silício não estequiométrico depositado por sputtering reativo**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. 63, 64
- [36] CHENG, B.; WANG, W.; SHI, L.; ZHANG, J.; RAN, J.; YU, H. One-pot template-free hydrothermal synthesis of monoclinic hollow microspheres and their enhanced visible-light photocatalytic activity. **International Journal of Photoenergy**, Hindawi, v. 2012, 2012. 74, 75
- [37] FENG, X.; CUI, W.; ZHONG, J.; LIU, X.; DONG, F.; ZHANG, Y. Enhanced visible light photocatalytic activity of br-doped bismuth oxide formate nanosheets. **Molecules**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 20, n. 10, p. 19189–19202, 2015. 75, 86
- [38] COOPER, J. K.; GUL, S.; TOMA, F. M.; CHEN, L.; GLANS, P.-A.; GUO, J.; AGER, J. W.; YANO, J.; SHARP, I. D. Electronic structure of monoclinic bivo₄. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 26, n. 18, p. 5365–5373, 2014. 78, 79, 85
- [39] KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: Wiley New York, 1976. 79
- [40] YIN, W.-J.; WEI, S.-H.; AL-JASSIM, M. M.; TURNER, J.; YAN, Y. Doping properties of monoclinic bivo₄ studied by first-principles density-functional theory. **Physical Review B**, APS, v. 83, n. 15, p. 155102, 2011. 81, 82, 88