

# 59º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA



“ Química, Energia e  
Sustentabilidade. ”

9 JOÃO PESSOA / PB  
5 A 8 DE NOVEMBRO DE  
2019

Centro de Eventos do Tambaú Hotel

☰ Menu

## CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE FILMES DE TiO<sub>2</sub> DOPADOS COM NITROGÊNIO CRESCIDOS POR MOCVD

ISBN 978-85-85905-25-5

### Área

Materiais

### Autores

de Oliveira, E.C. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES) ; Correa, O.V. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES) ; Bento, R.T. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES) ; Cotinho, S.P. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES) ; dos Santos, T.F. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES) ; Pillis, M.F. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES)

### Resumo

O método de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) foi utilizado para o crescimento de filmes de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio. Os filmes foram crescidos a 400 °C sobre substratos de vidro borossilicato. Isopropóxido de titânio IV foi utilizado como precursor de titânio e de oxigênio, e amônia (NH<sub>3</sub>) como fonte de nitrogênio. Análises por microscopia de força atômica (AFM) mostraram que ambos os filmes apresentaram grãos bem definidos e arredondados. Todos os filmes são formados apenas pela fase cristalina anatase. Os resultados mostraram que a dopagem com nitrogênio resultou em uma diminuição no tamanho médio de grão e na rugosidade superficial.

### Palavras chaves

*Dióxido de titânio; MOCVD; TiO<sub>2</sub> dopado com N*

## Introdução

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um material semicondutor que pode ser produzido tanto na forma de pós quanto na forma de filmes (BENTO et al., 2019). Exibe boa estabilidade química, resistência à corrosão, e fotoestabilidade sob luz solar, além de ser ambientalmente amigável (CARP et al., 2004; KHAYYAT et al., 2014). O TiO<sub>2</sub> apresenta alotropia em três principais fases cristalinas: anatase, rutilo e broquita. A fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, e a fase anatase apresenta maior eficiência fotocatalítica por apresentar menor velocidade de recombinação dos pares elétron (e<sup>-</sup>)/buraco (h<sup>+</sup>) (FELTRIN et al., 2013). Devido às suas propriedades físicas e químicas, o TiO<sub>2</sub> tem sido usado em muitas aplicações, do setor automotivo à saúde humana. Nas últimas décadas, tem sido empregado como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos e bactérias (BENTO et al., 2019; KRUMDIECK et al., 2018). Entretanto, os valores de band gap de 3,2 eV para anatase-TiO<sub>2</sub> e 3,0 eV para rutilo-TiO<sub>2</sub> (DHAYAL et al., 2014) limitam seu uso prático, uma vez que sua ativação ocorre apenas sob luz UV, que corresponde a cerca de apenas 3-5% do espectro solar (DUMINICA et al., 2004). Assim, uma alternativa que tem sido explorada para permitir seu uso sob luz visível é a dopagem de TiO<sub>2</sub> com átomos de metais ou não-metals (RESZCZYŃSKA et al., 2016; REZA et al., 2017). Segundo Reddy et al. (2005), a dopagem com N, S e C altera a condutividade e as propriedades ópticas, introduzindo novos estados intermediários próximos à banda de condução ou da banda de valência do semicondutor. Asahi et al. (2001) propuseram que na anatase-TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio os átomos de oxigênio são substituídos por átomos de nitrogênio. A pequena diferença entre os raios iônicos facilitaria essa substituição e não causaria grande distorção da rede cristalina. Nesse contexto, considerando que a morfologia, a rugosidade e o tamanho dos grãos influenciam a eficiência fotocatalítica dos filmes de TiO<sub>2</sub> (BENTO et al., 2017), o objetivo deste trabalho foi o crescimento de filmes de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio (N-TiO<sub>2</sub>), bem como a caracterização superficial desses filmes para uso no tratamento de águas via fotocatalise heterogênea.

## Material e métodos

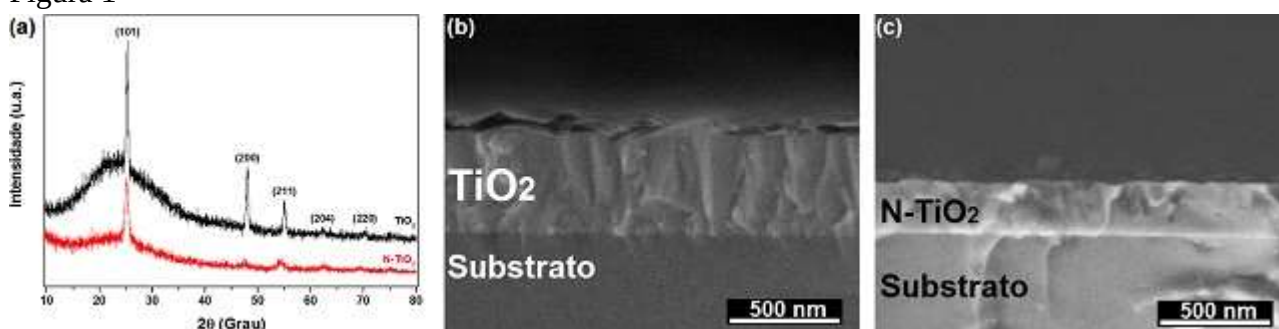
Os substratos de vidro borossilicato foram imersos em solução aquosa 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e enxaguados abundantemente em água deionizada, secos em nitrogênio e imediatamente inseridos na câmara do reator. Os filmes de TiO<sub>2</sub> e N-TiO<sub>2</sub> foram crescidos por MOCVD a 400 °C, durante 40 minutos, sob pressão de 50 mbar, utilizando um reator horizontal convencional descrito por BENTO et al. (2017). Isopropóxido de titânio IV (TTiP) foi empregado como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio. Nitrogênio foi utilizado como gás vetor e gás de purga. Para a dopagem do filme com nitrogênio, amônia (NH<sub>3</sub>) foi introduzida no sistema durante a etapa de crescimento. Os fluxos de N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> foram ajustados em 0,5 L.min<sup>-1</sup>. A fase cristalina formada foi identificada por difração de raios X (DRX), com o uso de um equipamento Rigaku Multiflex, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 1.54148 Å), na faixa angular 2 $\theta$  de 10° a 80°, com passo de 0,02°. Medidas de espessura dos filmes foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG, JEOL JSM-6701F), a partir das imagens de secção transversal. A morfologia, a rugosidade e o tamanho médio dos grãos foram avaliados por microscopia de força atômica (do inglês, AFM) em um equipamento Bruker SPM, modelo NanoScope IIIA, em modo de contato intermitente.

## Resultado e discussão

Os resultados de DRX mostraram que os filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos por MOCVD, dopados ou não, apresentam boa cristalinidade (Fig. 1a). Foram identificados os picos correspondentes aos ângulos

2 $\theta$  de 25,25°, 48,01°, 54,94°, 62,25° e 70,18°, respectivamente, equivalentes aos planos cristalográficos (101), (200), (211), (204) e (220) (BENTO e PILLIS, 2018; ZHANG et al., 2015). Estes picos são característicos da fase cristalina anatase (JCPDS 211272). Os resultados sugerem que o processo de dopagem não alterou a fase cristalina do filme de TiO<sub>2</sub>. As medidas de espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub> dopado e não dopado foram determinadas a partir da secção transversal dos mesmos, analisadas em MEV-FEG. Ambos os filmes foram crescidos a 400 °C por 40 min, sobre substratos de vidro borossilicato. Observa-se a formação de filmes de morfologia densa, característica de filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos por MOCVD (BENTO et al., 2019; KRUMDIECK et al., 2018). Os filmes são aderentes e crescem perpendicularmente à superfície do substrato. A espessura do filme de TiO<sub>2</sub> não dopado (Fig. 1b) foi estimada em, aproximadamente, 470 nm, enquanto que o valor de espessura encontrado para do filme de TiO<sub>2</sub> dopado (Fig. 1c) foi de 227 nm. A velocidade de crescimento dos filmes é linear, e foi determinada a partir dos valores de espessura, dividido pelo tempo de crescimento. Os valores encontrados são de, aproximadamente, 11,8 nm.min<sup>-1</sup> e 5,7 nm.min<sup>-1</sup> para os filmes não-dopado e dopado, respectivamente. As Fig. 2a e 2b exibem, respectivamente, a morfologia dos filmes de TiO<sub>2</sub> puro e dopado. Grãos arredondados e bem definidos podem ser observados nestas superfícies. Os gráficos dos perfis de rugosidade das superfícies mostrados nas Fig. 2c e 2d revelam que o filme de TiO<sub>2</sub> (Fig. 2c) exibe picos agudos, de maior amplitude e significativas reentrâncias, enquanto que o filme de N-TiO<sub>2</sub> (Fig. 2d) apresenta picos menos intensos e menos alargados, com a presença de alguns aglomerados. O filme não dopado apresentou valores para o tamanho médio de grão de 96 nm e rugosidade RMS de 19 nm, enquanto que o filme de N-TiO<sub>2</sub> apresentou valores de 67 nm e 4 nm para os mesmos parâmetros, respectivamente. A modificação superficial resultante da dopagem do TiO<sub>2</sub> durante o crescimento dos filmes é abordada na literatura (CHEKINI et al., 2011; WANG et al., 2012). Os valores de rugosidade e tamanho médio de grãos encontrados são favoráveis para aplicações fotocatalíticas, uma vez que aumentam a área superficial específica e, conseqüentemente, o contato do catalisador com os fótons emitidos pela fonte de radiação e com as moléculas do poluente a ser degradado.

Figura 1



a) Perfis de DRX dos filmes crescidos por MOCVD. Imagem de MEV-FEG da secção transversal dos filmes de TiO<sub>2</sub> não-dopado (b) e dopado com nitrogênio (c)

Figura 2

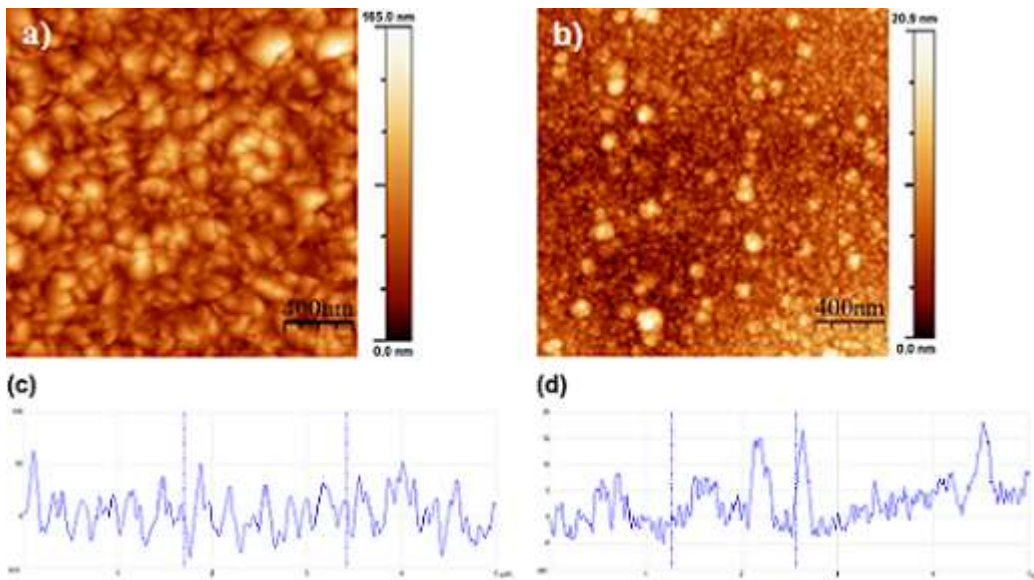


Imagem de AFM da superfície dos filmes de TiO<sub>2</sub> puro (a) e N-TiO<sub>2</sub> (b). Perfil de rugosidade do filme de TiO<sub>2</sub> (c) e N-TiO<sub>2</sub> (d) crescidos por MOCVD.

## Conclusões

Os resultados demonstraram que o processo MOCVD permitiu o crescimento de filmes de TiO<sub>2</sub> não dopado e dopado com nitrogênio em uma única etapa. Ambos os filmes apresentaram a formação da fase anatase, sugerindo que o processo de dopagem não alterou sua estrutura cristalina. A dopagem com nitrogênio promoveu modificações superficiais nos filmes de TiO<sub>2</sub>, bem como a redução da velocidade de crescimento dos mesmos. O filme de TiO<sub>2</sub> apresentou tamanho médio de grão de 96 nm e rugosidade de 19 nm, enquanto que o filme de TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio apresentou tamanho médio de grão de 67 nm e rugosidade de 4 nm, valores considerados favoráveis para aplicações fotocatalíticas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento brasileiras CAPES, CNPq (Proc. 168935/2018-0) e FAPESP (Proc. 05/55861-4) pelo apoio financeiro.

## Referências

ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, 269-271, 2001.

BENTO, R. T.; FERRUS FILHO, A.; PILLIS, M. F. Caracterização microestrutural de filmes finos de TiO<sub>2</sub>: uma revisão. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde*, 7, 4-17, 2017.

BENTO, R. T.; PILLIS, M. F. Titanium Dioxide Films for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye. In: *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. 1ed. London: InTech, 211-226, 2018.

BENTO, R. T.; CORREA, O. V.; PILLIS, M. F. Photocatalytic activity of undoped and sulfur-doped TiO<sub>2</sub> films grown by MOCVD for water treatment under visible light. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(12), 3498-3504, 2019.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177, 2004.

CHEKINI, M.; MOHAMMADIZADEH, M.R.; VAEZ ALLAEI, S.M. Photocatalytic and superhydrophilicity properties of N-doped TiO<sub>2</sub> nanothin films, *Applied Surface Science*, 257, 7179-7183, 2011.

DHAYAL, M.; KAPOOR, R.; SISTLA, P. G.; PANDEY, R. R.; KAR, S.; SAINI, K. K.; PANDE, G. Strategies to prepare TiO<sub>2</sub> thin films, doped with transition metal ions, that exhibit specific physicochemical properties to support osteoblast cell adhesion and proliferation. *Materials Science and Engineering*, 37, 99-107, 2014.

DUMINICA, F. D.; MAURY, F; SENOCQ, F. Atmospheric pressure MOCVD of TiO<sub>2</sub> thin films using various reactive gas mixtures. *Surface & Coatings Technology*, 188-189, 255-259, 2004.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. *Cerâmica*, 49, 620-632, 2013.

KHAYYAT, S. A.; SELVIN, R.; ROSELIN, L. S.; UMAR, A.J. Photocatalytic Oxidation of Phenolic Pollutants and Hydrophobic Organic Compounds in Industrial Wastewater Using Modified Nonosize Titanium Silicate-1 Thin Film Technology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 7345-7350, 2014.

KRUMDIECK, S.; GORTHY, R.; LAND, J. G.; GARDECKA, A. J.; POLSON, M. I. J.; BOICHOT, R.; BISHOP, C. M.; KENNEDY, J. V. Titania Solid Thin Films Deposited by pp-MOCVD Exhibiting Visible Light Photocatalytic Activity. *Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science*, 215(2), 1870003, 2018.

MARCELLO, B. A. Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO<sub>2</sub> obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015. 99 p.

REDDY, K. M.; BARUWATI, B.; JAYALAKSHMI, M.; RAO, M. M.; MANORAMA, S. V. S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and redox charge transfer study. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3352-3358, 2005.

RESZCZYŃSKA, J.; GRZYB, T.; WEI, Z.; KLEIN, M.; KOWALSKA, E.; OHTANI, B.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Photocatalytic activity and luminescence properties of RE<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 825-837, 2016.

REZA, K. M.; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review. *Applied Water Science*, 7(4), 1569-1578, 2017.

WANG, M.-C.; LIN, H.-J.; WANG, C.-H.; WU, H.-C. Effects of annealing temperature on the

photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Ceramics International*, 195-200, 2012.

ZHANG, F.; WANG, M.; ZHU, X.; HONG, B.; WANG, W.; QI, Z.; XIE, W.; DING, J.; BAO, J.; SUN, S.; GAO, C. Effect of surface modification with H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 215-224, 2015.