

# Efeito do teor de nióbio na molhabilidade de filmes TiO<sub>2</sub>:Nb

## (Effect of niobium content on the wettability of TiO<sub>2</sub>:Nb films)

A. M. Morais<sup>1</sup>, J. Stryhalski<sup>2</sup>, A. A. C. Recco<sup>1</sup>, M. Tomiyama<sup>1</sup>, L. C. Fontana<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Estado de Santa Catarina, R. Paulo Malschitzki 200, 89219-710, Joinville, SC, Brasil

<sup>2</sup>Instituto Federal de Santa Catarina, Jaraguá do Sul, SC, Brasil

### Resumo

Filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb podem associar propriedades como TCO (*transparent conductive oxide*) e super-hidrofilicidade, quando ativados por luz UV. Filmes metálicos de Ti-Nb foram depositados sobre substrato de vidro via triodo magnétron *sputtering* e posteriormente os filmes foram oxidados em atmosfera ambiente a 600 °C durante 1,0 h em condições similares àquelas usadas no tratamento térmico de vidros. Medidas de rugosidade, cristalização, composição química e molhabilidade foram realizadas através das técnicas de microscopia de força atômica, difração de raios X, fluorescência de raios X e ângulo de contato, respectivamente. Os resultados mostraram que os filmes foram completamente oxidados, tornando-se visualmente transparentes à luz visível com cristalização da fase rutilo-TiO<sub>2</sub>. Após irradiação com luz UV, os filmes TiO<sub>2</sub>:Nb apresentaram rugosidade em escala nanométrica podendo ser classificados como super-hidrofílicos, com valores de ângulo de contato similares àqueles de filmes de TiO<sub>2</sub> puros, preservando características de filmes autolimpantes.

**Palavras-chave:** filmes TiO<sub>2</sub>:Nb, fotoativação com UV, molhabilidade.

### Abstract

*Niobium doped TiO<sub>2</sub> films can combine properties of TCO (transparent conductive oxide) with superhydrophilicity activated by UV radiation. Ti-Nb metal films were deposited on a glass substrate through triode magnetron sputtering. Afterward, the Ti-Nb metallic films were oxidized at 600 °C during 1.0 h in air atmosphere, with similar parameters of those used in glass heat-treatment. Measurements of roughness, crystallization, chemical composition, and wettability were carried out through atomic force microscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, and contact angle, respectively. Results showed that all films were crystallized as rutile-TiO<sub>2</sub> phase and were transparent in visible range. TiO<sub>2</sub>:Nb films showed nanometer roughness that can be classified as superhydrophilic, after activation with UV light. The contact angle values were similar to those of pure TiO<sub>2</sub> films, that is, the TiO<sub>2</sub>:Nb films preserved the self-cleaning properties.*

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>:Nb films, UV photoactivation, wettability.

## INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um material semicondutor com propriedades fotocatalíticas, transparente, de baixa toxicidade e boa estabilidade química e térmica [1]. Filmes de TiO<sub>2</sub> têm sido utilizados em diversas aplicações, como fotocatalise, sensoriamento de gás, células solares, dispositivos elétricos, como varistores, e revestimentos autolimpantes [2]. A incidência de radiação UV sobre uma camada ou filme de TiO<sub>2</sub> evidencia propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas à superfície. A fotocatalise e a hidrofilicidade podem ocorrer simultaneamente em filmes de

TiO<sub>2</sub>, quando ativados por luz UV. Assim, um substrato (por exemplo, vidro) pode ter uma superfície super-hidrofílica quando recoberto com um filme de TiO<sub>2</sub> e estiver exposto à luz solar, que contém 5-7% de luz UV. Nessas condições, é possível a obtenção de uma superfície autolimpante, a qual pode prevenir danos causados pela poeira e compostos químicos poluentes presentes no ar atmosférico [3].

As propriedades fotocatalíticas e super-hidrofílicas do TiO<sub>2</sub> são derivadas da formação de portadores de carga fotoativados (geração de pares elétron-buraco), que ocorrem devido à absorção da luz ultravioleta (UV). Se os fótons incidentes tiverem energia correspondente ao *band gap* (sendo 3,2 eV para a fase anatásio e 3,0 eV para a fase rutilo), pode ocorrer a absorção dessa radiação por elétrons de valência no material TiO<sub>2</sub> e gerar pares elétron-buraco na superfície [4]. Entretanto, a energia de *band gap* para o

\*luis.fontana@udesc.br

 <https://orcid.org/0000-0003-0751-1711>

TiO<sub>2</sub> corresponde à energia da luz na faixa do ultravioleta e, portanto, a ativação através da luz solar se torna pouco eficiente, pois somente 5-7% da radiação que atinge a superfície da Terra situa-se na faixa do UV. Para modificar a energia de *band gap* e aumentar a hidroflicidade de filmes de TiO<sub>2</sub>, tem sido usada a estratégia de dopar esse material com outros elementos químicos, como, por exemplo, o Nb. Além disso, a dopagem com Nb proporciona um aumento na condutividade elétrica do material TiO<sub>2</sub>, conferindo a esses filmes a propriedade de TCO (*transparent conductive oxide*), com aplicações em células fotovoltaicas e superfícies autolimpantes [5, 6]. A incorporação de um metal de transição (por exemplo, Nb) em solução sólida na estrutura do TiO<sub>2</sub> pode resultar em mudanças nos níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução, podendo tornar possível a absorção de radiação menos energética, ou seja, com comprimentos de onda maiores. Além disso, os átomos de Ti são dispostos na rede cristalina do TiO<sub>2</sub> como íons de Ti<sup>4+</sup> enquanto que o nióbio (substitucional) entra na rede cristalina como íon Nb<sup>5+</sup>. Dessa forma, cada átomo de Nb, em solução sólida, fornece um elétron adicional, o qual é injetado na banda de condução da rede cristalina, podendo alterar significativamente as propriedades físico-químicas dos filmes TiO<sub>2</sub>:Nb [7]. A dopagem com Nb modifica o desempenho fotocatalítico de filmes TiO<sub>2</sub>:Nb, aumenta a condutividade elétrica e pode aumentar a absorção de luz na faixa do visível. Isso aumenta as possibilidades de aplicações tecnológicas desse material como, por exemplo, a aplicação em células fotovoltaicas devido às suas características de TCO [8].

Os processos mais usados para a deposição de filmes como TiO<sub>2</sub> são: processo sol-gel, deposição reativa via *magnetron sputtering* e oxidação via microplasmas [9]. Neste trabalho foi usada uma metodologia que envolve duas etapas para a obtenção de filmes de TiO<sub>2</sub>:Nb, a saber: i) a primeira etapa consistiu em depositar filmes metálicos (Ti-Nb) finos (espessura de nanômetros) através de *magnetron sputtering*; e ii) a segunda etapa consistiu em realizar a oxidação desses filmes concomitantemente ao processo de tratamento térmico do vidro, para a obtenção de TiO<sub>2</sub>:Nb. Destacamos quatro vantagens dessa metodologia: 1) o plasma gerado em sistemas de *magnetron-sputtering* é mais estável durante deposições metálicas (Ti-Nb) do que em deposições reativas (TiO<sub>2</sub>:Nb); 2) a aderência de filmes metálicos (Ti-Nb) sobre substratos de vidro é melhor do que a aderência de filmes cerâmicos; 3) filmes metálicos apresentam espessura mais homogênea, mesmo quando a deposição é feita em substratos com grande área superficial; e 4) a oxidação dos filmes pode ser realizada concomitantemente ao processo de têmpera do substrato de vidro, sem necessidade de qualquer outra operação adicional. Neste estudo, os filmes metálicos (Ti-Nb) foram depositados com diferentes proporções de nióbio (no intervalo 1%<Nb<6%) e, posteriormente, a oxidação foi realizada em 600 °C em atmosfera ambiente. As amostras foram caracterizadas através das técnicas de microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (EDX) e ângulo de contato

pelo método da gota sésil, a fim de verificar o caráter hidrofílico dos filmes TiO<sub>2</sub>:Nb<sub>x</sub>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes finos de Ti-Nb com diferentes teores de nióbio no intervalo 1%<Nb<6% foram depositados através da técnica de triodo magnétron *sputtering*, usando um alvo bimetálico de titânio (99,5% de pureza) com um inserto de Nb (99,9% de pureza), conforme ilustrado na Fig. 1. O teor de Nb no filme dependeu da posição da amostra em relação ao inserto de nióbio no alvo, isto é, amostras posicionadas diretamente abaixo do inserto contiveram mais Nb no filme do que as amostras mais afastadas. Na Tabela I são apresentados os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes, padronizados para todos os ensaios. Essas condições foram as que apresentaram melhor estabilidade do plasma e boa aderência dos filmes, verificados em estudos anteriores [10, 11]. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro soda-cal comercial, contendo SiO<sub>2</sub> (72%), Na<sub>2</sub>O (14%), CaO (9%) e balanço de outros compostos [12], com dimensões de 20,0x20,0x4,0 mm. Os substratos de vidro foram previamente lavados com álcool isopropílico em ultrassom durante 10 min. Após a inserção dos substratos no porta-amostras, a câmara de deposição foi evacuada até a pressão base de 10<sup>-5</sup> torr (1,33.10<sup>-3</sup> Pa) para limpeza do sistema e as amostras foram aquecidas até 300 °C. A pulverização catódica (*sputtering*) do alvo de Ti-Nb foi realizada através

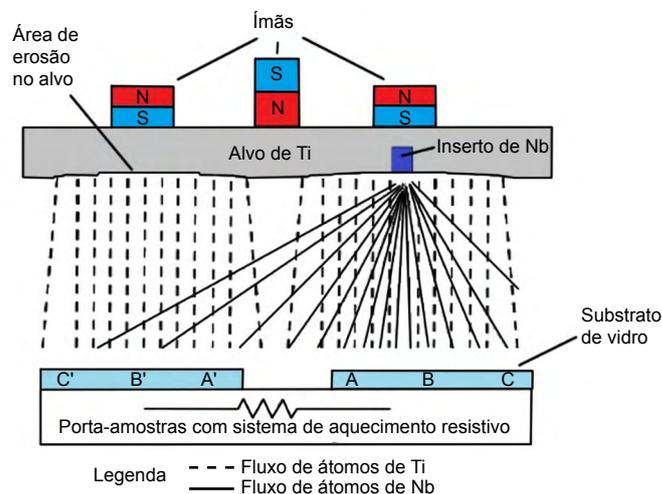


Figura 1: Configuração do sistema de deposição por *magnetron sputtering* com alvo bimetálico (Ti e Nb). O inserto de Nb ficou posicionado na trilha de erosão do alvo de Ti. Os filmes crescidos sobre amostras posicionadas diretamente abaixo do inserto de Nb tiveram maior concentração desse elemento do que em amostras mais afastadas. Linhas tracejadas simbolizam o fluxo de átomos de Ti e as linhas contínuas o fluxo de Nb do alvo para o substrato. [Figure 1: Set up of a bimetallic target for sputtering deposition system (Ti and Nb). The Nb insert was placed in the erosion ring at the Ti target. Films grown on samples positioned facing the niobium insert had a higher concentration of Nb than samples farther apart. Dashed lines indicate the flow of Ti atoms and the solid lines the flow of Nb from the target to the substrate.]

Tabela I - Parâmetros de deposição dos filmes Ti-Nb pelo processo triodo magnétron *sputtering*.

[Table I - Deposition parameters of Ti-Nb films through triode magnetron sputtering process.]

Parâmetro	Valor	
Fluxo de argônio (sccm)	2,7	
Tempo deposição (min)	2,0	
Temperatura do substrato (°C)	300	
Potência (W)	470	
Polarização do catodo (alvo Ti-Nb)	Frequência (kHz)	20,0
	Tempo ligado, $T_{on}$ (µs)	47,5
	Tempo desligado, $T_{off}$ (µs)	2,5
	<i>Duty cycle</i> (%)	95,0
	Tensão (V)	-50,0
	Frequência (kHz)	250,0
Polarização do substrato	Tempo ligado, $T_{on}$ (µs)	2,5
	Tempo desligado, $T_{off}$ (µs)	1,5
	<i>Duty cycle</i> (%)	62,5

de um plasma de argônio (Ar, 99,999% de pureza) sob pressão controlada de  $3,0 \cdot 10^{-3}$  torr (0,40 Pa). Para a geração do plasma, foi usada uma fonte de tensão pulsada (Pinnacle-Plus, Advanced Energy), cujos parâmetros de operação são mostrados na Tabela I.

A câmara de deposição, com geometria cilíndrica e paredes de aço inoxidável, teve 28,0 cm de diâmetro e 24,0 cm de altura. Os principais componentes do sistema de deposição foram: *magnetron-sputtering*; medidores de pressão; fluxímetros para gases; termopares; porta-amostras com sistema de aquecimento; e sistema de vácuo composto por bombas mecânica e turbomolecular. Uma grade de aço inoxidável aterrada foi posicionada paralelamente ao alvo de titânio, a 2,0 cm deste, a qual funcionou como um terceiro eletrodo. A função da grade foi capturar elétrons de baixa energia que saíram da região luminescente do plasma e ficaram aprisionados no campo magnético do magnétron. A drenagem desses elétrons através desse terceiro eletrodo possibilitou um aumento na taxa de ionização do plasma e tornou a descarga mais estável [13, 14]. O porta-amostras com sistema de aquecimento resistivo ficou posicionado a 7,0 cm de distância do alvo de Ti-Nb. A oxidação dos filmes metálicos de Ti-Nb foi realizada em um forno mufla a 600 °C durante 1 h em atmosfera ambiente, seguido de resfriamento através de ventilação forçada, similar ao processo de têmpera de vidros. O objetivo da escolha desses parâmetros foi investigar a possibilidade da oxidação do filme Ti-Nb simultaneamente ao tratamento térmico de vidros.

As fases e orientações cristalinas dos filmes foram medidas através de difração de raios X, com radiação  $CuK\alpha$ , usando um difratômetro (Shimadzu, XRD-7000). Imagens topográficas e a rugosidade superficial dos filmes foram obtidas através de um microscópio de força atômica (AFM, Bruker, NanoSurf Nanite B) no modo de não contato. A

molhabilidade dos filmes foi avaliada por meio de medidas do ângulo de contato entre a superfície das amostras e gotas de água deionizada (volume de 5,0 µL), através de um goniômetro (Ramé-Hart Instr.). As medidas de ângulo de contato foram realizadas em três pontos de cada amostra (com dez medições em cada ponto) em duas condições: 1) antes da fotoativação com luz UV; e 2) após a fotoativação da superfície dos filmes  $TiO_2:Nb$ , durante 24 h, realizada em uma cabine equipada com lâmpada de mercúrio de 4 W, a qual emitiu radiação UVC com comprimento de onda de  $\lambda=255$  nm. A composição química dos filmes após a oxidação das amostras foi medida através de espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência de raios X (Shimadzu, EDX-720). As medidas de espessura dos filmes foram realizadas de forma indireta através da análise química por EDX. O método consistiu em determinar a composição química do substrato e depois a composição das amostras recobertas com o filme, possibilitando assim a medida indireta da espessura [15]. Os parâmetros de operação do equipamento para a geração de raios X foi de 15 keV, corrente 220 µA, com colimador de 3 mm. Algumas medidas de espessura obtidas por EDX foram comparadas com medidas de degrau, realizadas entre o filme e o substrato, através de microscopia confocal, onde se verificou uma diferença máxima de 10% entre as duas técnicas de medição.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de Nb nos filmes de  $TiO_2:Nb$  dependeu da posição das amostras durante a deposição, conforme ilustrado na Fig. 1. As medidas dessa composição e das espessuras dos filmes, obtidas por EDX, são apresentadas na Tabela II. Observou-se que a espessura dos filmes variou entre 65 e 75 nm e o teor de Nb variou entre 1,7 e 5,3 %at para amostras localizadas em diferentes posições sobre o porta-amostras, em relação ao inserto de Nb no alvo de Ti. As amostras mais próximas do inserto apresentaram maior teor de Nb além de uma espessura ligeiramente maior do que em amostras mais afastadas.

A Fig. 2 mostra imagens obtidas por AFM das amostras de vidro recobertas com filmes de  $Nb:TiO_2$ . Observou-se que a superfície apresentou grãos colunares, distribuídos

Tabela II - Resultados do teor de nióbio, espessura, rugosidade e ângulo de contato dos filmes  $TiO_2:Nb_x$ .[Table II - Results of niobium content, thickness, roughness, and contact angle of  $TiO_2:Nb_x$  films.]

Nióbio <sup>a</sup> (%at)	Espessura <sup>b</sup> (nm)	Ra <sup>c</sup> (nm)	Ângulo de contato	
			Sem ativação <sup>d</sup>	Ativado com UV <sup>e</sup>
1,7	65	4,2	61°	36°
2,3	73	3,3	63°	31°
5,0	75	5,7	62°	16°
5,3	75	4,8	62°	19°

<sup>a</sup> ±0,3 %at; <sup>b</sup> ±5 nm; <sup>c</sup> ±0,2 nm; <sup>d</sup> ±5°; <sup>e</sup> ±4°.

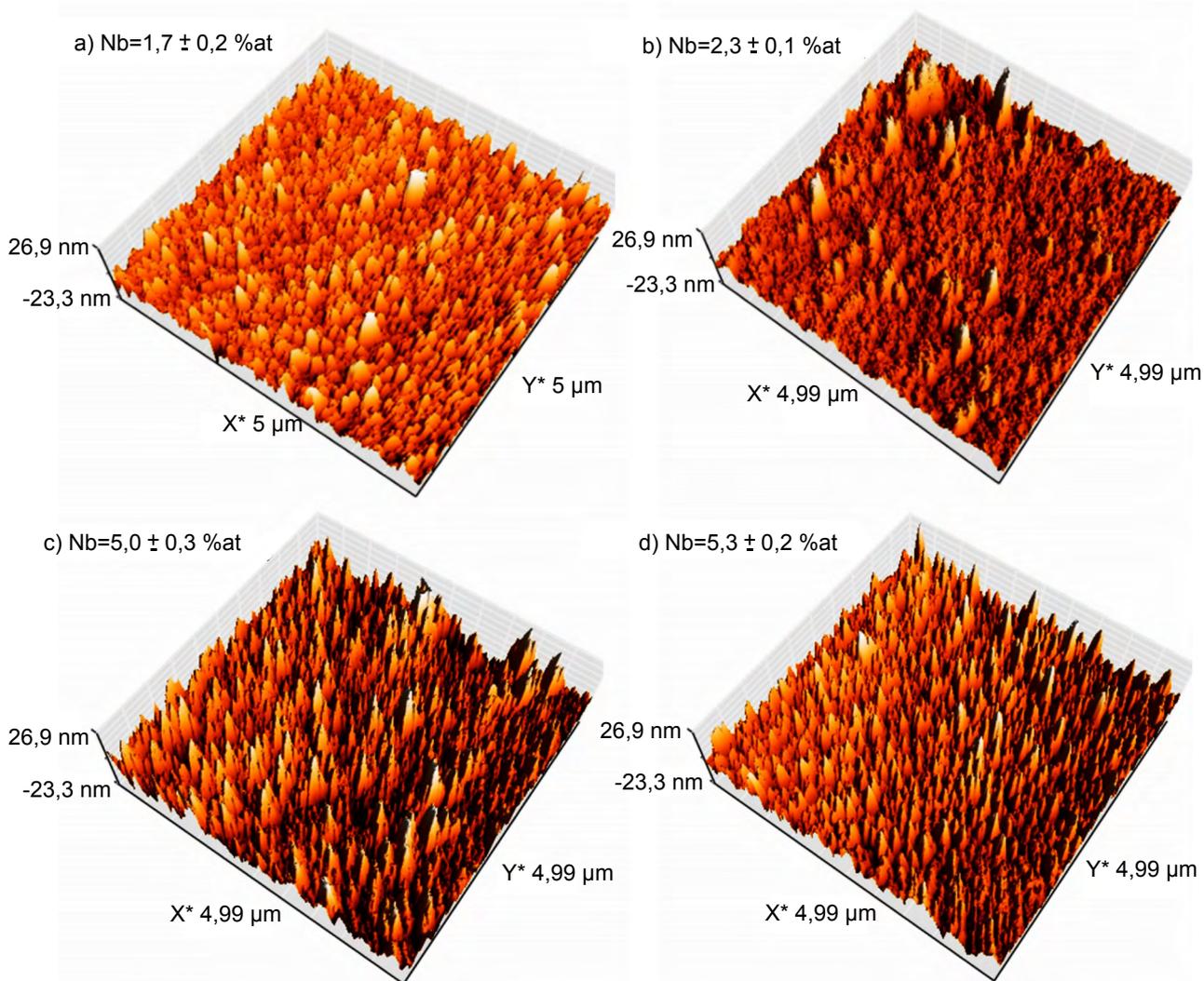


Figura 2: Imagens obtidas por AFM de filmes  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  com diferentes concentrações de nióbio, oxidados em forno mufla a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h: a) 1,7 %at Nb; b) 2,3 %at Nb; c) 5,0 %at Nb; e d) 5,3 %at Nb. As imagens têm dimensões de  $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$  e altura do eixo z de 50 nm.

[Figure 2: AFM images of  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  with different concentrations of niobium oxidized in a muffle oven at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h: a) 1.7 at% Nb; b) 2.3 at% Nb; c) 5.0 at% Nb; and d) 5.3 at% Nb. The images have dimensions of  $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$  and  $50\ \text{nm}$  in z-axis.]

de maneira homogênea, sem evidência de poros e trincas. Medidas indiretas da espessura dos filmes, através de EDX, mostraram valores próximos a  $70\ \text{nm}$  para todas as amostras, independentemente do teor de nióbio presente nos filmes (entre 1,7 e 5,3 %at). A rugosidade, em escala nanométrica, apresentou valores baixos (em média  $\bar{R}_a \cong 4,5\ \mu\text{m}$ ), sendo que o valor máximo para a rugosidade  $R_a$  ocorreu quando o teor de Nb foi maior, ou seja, de  $\sim 5,0\ \text{at}$ . Esses valores de rugosidade foram menores do que valores encontrados na literatura ( $R_a > 10\ \text{nm}$ ) para filmes de  $\text{TiO}_2$  puros, sem dopagem com Nb [16]. A diminuição no valor da rugosidade pode ser atribuída ao efeito do Nb, o qual pode atuar como catalizador de nucleação em processos de recristalização e transformações de fase [17]. Porém um estudo mais detalhado é necessário para entender melhor o mecanismo de variação da rugosidade do filme em função do percentual de nióbio.

A Fig. 3 mostra os difratogramas de raios X dos filmes depositados sobre os substratos de vidro soda-

cal e oxidados em atmosfera ambiente a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  com diferentes concentrações de nióbio. Os picos de difração correspondentes aos filmes de  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  foram de baixa intensidade devido à pequena espessura desses filmes (da ordem de nanômetros). A radiação de fundo (*background*) observada no padrão de DRX foi devido ao substrato de vidro. Os picos foram identificados com base no arquivo JCPDS 04-0551. Os filmes  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  produzidos através da metodologia usada neste estudo apresentaram a mesma estrutura cristalina da fase rutilo- $\text{TiO}_2$  com picos de difração correspondente aos seguintes planos cristalinos: (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220) e (002). Não se observou nenhuma mudança significativa na intensidade dos picos de difração e na orientação cristalina em função da concentração de nióbio nos filmes. Nenhum pico de difração correspondente a óxidos de Nb foi detectado, denotando que os átomos de nióbio estavam majoritariamente na forma iônica ( $\text{Nb}^{5+}$ ), incorporados à estrutura da fase rutilo como átomos substitucionais, em sítios do Ti [18, 19].

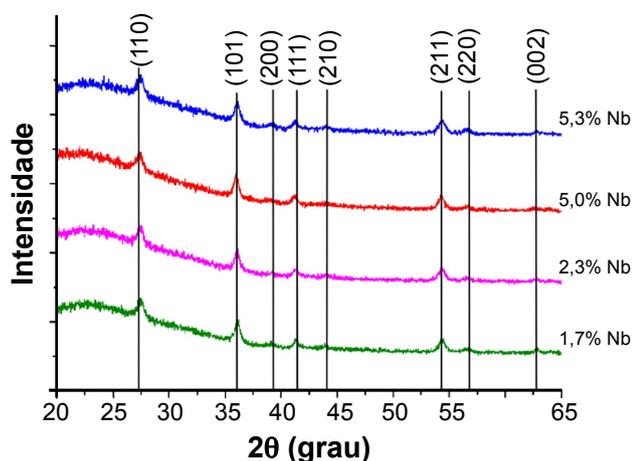


Figura 3: Difratogramas de raios X dos filmes de  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  obtidos por oxidação de filmes metálicos de Ti-Nb depositados sobre substrato de vidro.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  films obtained from oxidation of metallic Ti-Nb films deposited on glass substrate.]

Resultados de medidas de ângulos de contato são apresentados na Fig. 4. As medidas foram realizadas antes e após a irradiação da superfície dos filmes com luz UV, conforme descrito na seção de metodologia. Após a irradiação dos filmes com luz ultravioleta tipo C (UVC,  $\lambda=255$  nm) durante 24 h, foram realizadas as medidas de ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento das amostras fotoativadas. Durante o envelhecimento, as amostras foram mantidas em câmara escura, sendo retiradas para o ambiente somente para realizar as medidas de ângulo de contato nos seguintes instantes: imediatamente após o processo de irradiação em cabine UV (0 h) e após envelhecimento da fotoativação, nos tempos de 8,0, 24,0 e 72,0 h. Antes da irradiação com luz UV, o valor medido para o ângulo de contato foi entre  $67^\circ$  e  $88^\circ$  para todas as amostras, com teor de nióbio entre 1,7 e 5,3 %at. A radiação UV ativou a superfície dos filmes de forma notável, visto que logo após o período de irradiação, representado pelo tempo 0 h (Fig. 4), o ângulo de contato de todas as amostras diminuiu para valores abaixo de  $40^\circ$ . Entretanto, as amostras com maior teor de Nb (5,3% e 5,0%) alcançaram os menores valores de ângulo de contato, entre  $16^\circ$  e  $19^\circ$ , enquanto que as amostras com menor teor de Nb (1,7% e 2,3%) apresentaram valores entre  $30^\circ$  e  $36^\circ$ . Uma hipótese para a maior molhabilidade dos filmes com maior teor de Nb é que esses apresentaram maior rugosidade  $R_a$ , em escala nanométrica, como pode ser observado na Fig. 2 e na Tabela II. É relatado na literatura que filmes de  $\text{TiO}_2$  puros, obtidos por outros métodos como deposição reativa por *sputtering* quando ativados por radiação UV, podem atingir valores de ângulo de contato tão baixos quanto  $10^\circ$  para filmes com rugosidade da ordem de 10-20 nm [10, 20, 21], ou seja, com rugosidade maior que os valores encontrados neste trabalho ( $R_a \sim 3-6$  nm). Portanto, filmes de  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ , obtidos por oxidação de filmes de Ti-Nb metálico, apresentaram menor rugosidade (na ordem

de nanômetros) e valores de ângulo de contato um pouco maiores do que em filmes de  $\text{TiO}_2$  puros, quando ativados por luz UV. Essa pequena diminuição da hidrofobicidade dos filmes  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ , em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro pode estar relacionado a dois fatores: 1) menor rugosidade superficial; e 2) mudança na energia de superfície dos filmes de  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  devido à injeção de elétrons, pelo nióbio, da camada de valência para a camada de condução, como relatado na seção de introdução deste trabalho [7].

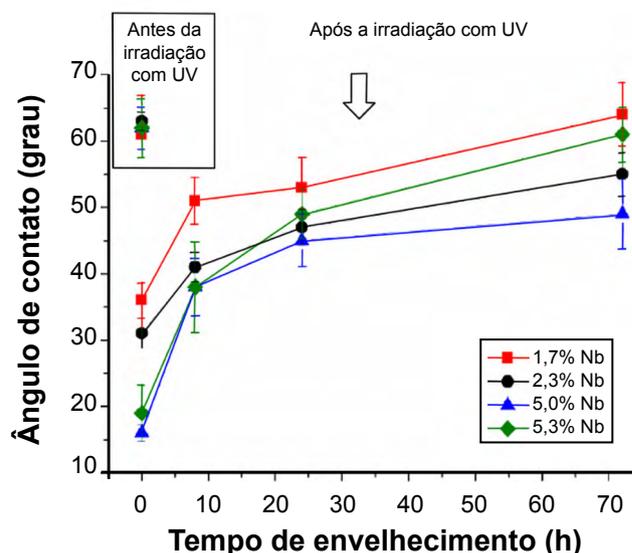


Figura 4: Evolução temporal do ângulo de contato dos filmes de  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  com diferentes concentrações de Nb (%at), após irradiação com luz UV ( $\lambda=255$  nm) durante 24 h.

[Figure 4: Time evolution of contact angle on  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  films with different concentrations of Nb (at%), after UV irradiation on surface ( $\lambda=255$  nm) for 24 h.]

A recuperação da hidrofobicidade dos filmes  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ , ou seja, o envelhecimento dos efeitos da fotoativação, também são mostrados na Fig. 4. Observou-se uma maior taxa de recuperação nas amostras com maior teor de Nb (5,0% e 5,3% Nb) nas primeiras 8,0 h de envelhecimento. Após esse período, as taxas de envelhecimento tornaram-se semelhantes para todas as amostras, apresentando elevada dispersão nos valores medidos. Após 72 h de envelhecimento, as amostras com teor de Nb entre 1,7% e 5,0% apresentaram recuperação maior que 70% em relação ao seu valor original (sem irradiação com UV) e a amostra com 5,3% de Nb apresentou recuperação total (100%). Os possíveis mecanismos para o aumento na hidrofobicidade dos filmes, devido à irradiação com luz UV, são: 1) perda de átomos de oxigênio na superfície, gerando subóxidos nas camadas externas do filme; e 2) excitação da superfície (aumento na energia de superfície) pelo bombeamento de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em ambos os casos há uma tendência de recuperação da condição inicial, pois os elétrons tendem a retornar ao estado fundamental e a adsorção de água na superfície faz com que subóxidos retornem à estequiometria  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ , diminuindo a energia livre da superfície, tornando-a menos

hidrofílica. Amostras com maior teor de Nb tenderam a ter maior taxa de recuperação, pois a inserção de Nb na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  produziu íons pentavalentes  $\text{Nb}^{5+}$  enquanto o titânio ficou na forma de íons de  $\text{Ti}^{4+}$ . O nióbio injetou um elétron na camada de condução da rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ :Nb, o qual tem alta mobilidade e pode acelerar o processo de recombinação elétron-buraco produzido durante a fotoativação com radiação UV. Por outro lado, o longo tempo para voltar à condição inicial de ângulo de contato pode ser um indicativo de que a transição eletrônica dos elétrons provocada pela radiação UV é do tipo indireta (colisão a três corpos) para o  $\text{TiO}_2$ :Nb e, portanto, menos provável de ocorrer, o que justifica o longo período para retornar à condição inicial [22].

## CONCLUSÕES

Camadas transparentes de  $\text{TiO}_2$ :Nb sobre substratos de vidro podem ser obtidas através da deposição metálica de filmes nanométricos de Ti-Nb, com espessura em torno de 70 nm, e posterior oxidação dos filmes com parâmetros semelhantes àqueles usados em tratamento térmico de vidros, ou seja,  $T \approx 600$  °C,  $t \approx 1,0$  h e resfriamento com ventilação forçada. Portanto, a oxidação de filmes metálicos Ti-Nb pode ser realizada concomitantemente ao processo de tratamento térmico de vidros. Os filmes resultantes foram cristalinos (fase rutilo), visualmente transparentes e apresentaram boa aderência ao substrato. Não se observou a formação de óxidos de nióbio, o que indicou que o Nb entrou na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  como um átomo substitucional ao Ti. Filmes de  $\text{TiO}_2$ :Nb, com teor de nióbio  $1,7 \leq \text{Nb} \leq 5,3$  %at, apresentaram baixa rugosidade quando comparados a filmes  $\text{TiO}_2$  sem dopagem, ou seja, o Nb induziu o crescimento de filmes com grãos colunares muito finos e com baixa rugosidade. O ângulo de contato de uma gota séssil (água deionizada) diminuiu com o aumento do teor de Nb no filme de  $\text{TiO}_2$ :Nb, atingindo valores tão baixos quanto  $20^\circ$  para filmes com  $\sim 5\%$  de Nb, após a irradiação com luz UV. Entretanto, a taxa de recuperação hidrofóbica dos filmes, previamente ativados com radiação UV, aumentou com o aumento no teor de Nb, principalmente nas primeiras 8 h de envelhecimento. Considerando amostras com dopagem de 2,3% e 5,3% de Nb, observou-se uma recuperação hidrofóbica de 70% e 100%, respectivamente, após 72 h de envelhecimento. Portanto, filmes  $\text{TiO}_2$ :Nb com maior concentração de Nb, ativados por radiação UV, foram mais hidrofílicos porém apresentaram maior taxa de recuperação hidrofóbica. A dopagem de dióxido de titânio com nióbio não alterou significativamente a molhabilidade de filmes de  $\text{TiO}_2$ , mantendo a propriedade de super-hidroflicidade induzida por luz UV. Isso mostrou que filmes  $\text{TiO}_2$ :Nb podem associar propriedades de TCO (*transparent conductive oxide*) com características autolimpantes. A associação dessas propriedades em um mesmo material amplia a gama de aplicações tecnológicas desses filmes como, por exemplo, o seu uso na fabricação de células fotovoltaicas.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES - Código de Financiamento 001, à FAPESC, projeto PAP-TR655/2017, à Pontifícia Universidade Católica do Paraná - PUCPR, pelos ensaios de difração de raios X.

## REFERÊNCIAS

- [1] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48** (2003) 53.
- [2] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, Appl. Catal. B Environ. **125** (2012) 331.
- [3] J. Deubener, G. Hensch, A. Moiseev, H. Bornhöft, J. Eur. Ceram. Soc. **29** (2009) 1203.
- [4] K. Nakata, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. **13** (2012) 169.
- [5] M. Duta, S. Simeonov, V. Teodorescu, L. Predoana, S. Preda, M. Nicolescu, A. Marin, D. Spasov, M. Gartner, M. Zaharescu, A. Szekeres, Mater. Res. Bull. **74** (2016) 15.
- [6] Y. Lu, S. Khan, C.L. Song, K.K. Wang, G.Z. Yuan, W. Li, G.R. Han, Y. Liu, J. Alloys Compd. **663** (2016) 413.
- [7] M. Mazur, D. Kaczmarek, E. Prociow, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, J. Bocheński, Mater. Sci. **32** (2014).
- [8] M. Murugan, R. Subasri, T.N. Rao, A.S. Gandhi, B.S. Murty, Prog. Org. Coatings **76** (2013) 1756.
- [9] W. Song, Y. Zhongchen, Rare Met. Mater. Eng. **43** (2014) 1549.
- [10] M.E. Philippsen, M. Tomiyama, J. Stryhalski, F. De Tio, Rev. Bras. Apl. Vac. **35** (2016) 128.
- [11] J. Stryhalski, D.A. Duarte, L.M. Rebouta, J.C. Sagás, C.J. Tavares, L.C. Fontana, Mater. Res. **22** (2019) e20180524.
- [12] F.C. Aleixo, T.J.S. Ballmann, M.V. Folgueras, J.A. Junkes, V.P. Della, Cerâmica **62**, 364 (2016) 358.
- [13] L.C. Fontana, J.L.R. Muzart, Surf. Coatings Technol. **107** (1998) 24.
- [14] J.S. Scholtz, J. Stryhalski, J.C. Sagás, A.A.C. Recco, M. Mezaroba, L.C. Fontana, Appl. Adhes. Sci. **3** (2015) 1.
- [15] F. Tertian, R. Claisse, *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*, Wiley-Heyden, London (1982).
- [16] M. Sucheá, S. Christoulakis, I.V. Tudose, D. Vernardou, M.I. Lygeraki, S.H. Anastasiadis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol. **144** (2007) 54.
- [17] G.Q. Wang, W. Lan, G.J. Han, Y. Wang, Q. Su, X.Q. Liu, J. Alloys Compd. **509** (2011) 4150.
- [18] W. Zeng, T. Liu, Z. Wang, Sensor. Actuat. B Chem. **166-167** (2012) 141.
- [19] M. Duta, L. Predoana, J.M. Calderon-Moreno, S. Preda, M. Anastasescu, A. Marin, I. Dascalu, P. Chesler, C. Hornoiu, M. Zaharescu, P. Osiceanu, M. Gartner, Mater. Sci. Semicond. Process. **42** (2016) 397.
- [20] D. Mardare, A. Yildiz, M. Girtan, A. Manole, M. Dobromir, M. Irimia, C. Adomnitei, N. Cornei, D. Luca, J. Appl. Phys. **112** (2012) 1.

[21] M.M. Shirolkar, D. Phase, V. Sathe, J. Rodríguez-Carvajal, R.J. Choudhary, S.K. Kulkarni, J. Appl. Phys. **109** (2011) 123512.

[22] M. Fox, *Optical properties of solids*, Oxford Un. Press, New York (2001).  
(Rec. 07/06/2018, Rev. 10/03/2019, 14/05/2019, Ac. 10/08/2019)

