

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Helena do Nascimento Coelho

**OTIMIZAÇÃO DO CONTATO ENTRE PARTÍCULAS EM FILMES
DE Ta₃N₅ DEPOSITADOS POR ELETROFORESE**

PORTO ALEGRE

2024

Helena do Nascimento Coelho

**OTIMIZAÇÃO DO CONTATO ENTRE PARTÍCULAS EM FILMES
DE Ta₃N₅ DEPOSITADOS POR ELETROFORESE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Sul como
requisito necessário para a obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Física

Orientador: Prof. Dr. Sherdil Khan

Porto Alegre, fevereiro de 2024

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha sincera gratidão às pessoas que tornaram possível esta jornada:

Primeiramente, minha família - especialmente minha mãe, Andréa, minha irmã, Letícia. Também aos meus avós (*in memoriam*), Luci e Alexandrino. Seu constante incentivo e apoio emocional foram fundamentais ao longo dos seis anos desta graduação.

Ao meu namorado, Marlon, por estar ao meu lado nos momentos bons e difíceis desta caminhada.

Aos amigos e colegas que estiveram comigo neste percurso, em especial ao Erhon, cujo apoio foi crucial para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas da GM, dos times de Supply Operations GVT e SOPEX, pelo apoio e compreensão durante os desafios finais.

Ao meu orientador, Professor Sherdil Khan, pelo incentivo, suporte e conhecimento transmitido desde os primeiros passos na pesquisa, quando fui bolsista de iniciação científica.

À todos os professores e colegas do NanoREAP, em particular ao Professor Marcus Castegnaro e ao bolsista Gabriel, que foram fundamentais em me auxiliar no uso das ferramentas do laboratório.

À Ariadne Köche, por me acolher, apoiar e orientar, como vem fazendo desde o início da minha jornada científica. Sua presença e dedicação foram fundamentais para o sucesso deste. Agradeço profundamente por sua constante disponibilidade e comprometimento.

Ao Maurício Vaz, sempre disponível para esclarecer minhas dúvidas, por auxiliar na conclusão deste trabalho.

Ao Professor Daniel Weibel e aos colaboradores do LAFOS, cujo suporte foi essencial em um momento crucial da minha pesquisa. Sem eles, os resultados obtidos não seriam os mesmos.

À todos vocês, minha mais profunda gratidão por fazerem parte deste percurso e contribuírem para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Resumo

A deposição eletroforética (EPD) oferece controle preciso sobre as características de um filme, sendo fundamental para diversas aplicações foto(eleto)químicas. Entretanto, os filmes depositados por EPD são compostos por partículas que apresentam fracas interações tanto entre si quanto com o substrato, o que impede o transporte de carga através das partículas até o substrato condutor durante a aplicação do filme. Para suprimir isso, este trabalho propõe a deposição de um metal de baixo ponto de fusão no pó e no substrato com a expectativa de que, após o aquecimento, a interconexão das partículas seja melhorada. A metodologia envolve a deposição por *sputtering* de Bi no substrato de FTO e no pó de Ta₃N₅ seguida de uma deposição eletroforética de Ta₃N₅ nos substratos modificados de FTO. O projeto visa investigar sistematicamente o impacto dos parâmetros de deposição nas modificações físico-químicas dos filmes para obter um fotoeletrodo otimizado. Dentre os objetivos, estão as modificações das características do filme pela variação dos parâmetros de deposição com o intuito de melhorar a interação entre partículas e a eficiência no transporte de cargas. A caracterização dos filmes depositados ajudará a elucidar as mudanças nas propriedades estruturais e ópticas obtidas.

Palavras-chave: filmes, eletroforese, *sputtering*.

Abstract

Electrophoretic Deposition (EPD) provides precise control over the characteristics of a film, being crucial for various photo(electro)chemical applications. However, films deposited by EPD are composed of particles that exhibit weak interactions both among themselves and with the substrate, hindering the transport of charge through the particles to the conductive substrate during film application. To address this issue, this work proposes the deposition of a low-melting-point metal on both the powder and the substrate, with the expectation that, upon heating, the interconnection of particles will be enhanced. The methodology involves sputter deposition of Bi on the FTO substrate and Ta₃N₅ powder, followed by electrophoretic deposition of Ta₃N₅ on the modified FTO substrates. The project aims to systematically investigate the impact of deposition parameters on the physicochemical modifications of the films to achieve an optimized photoelectrode. Among the objectives are modifications to the film characteristics by varying deposition parameters with the intention of improving particle interaction and charge transport efficiency. Characterizing the deposited films will help elucidate changes in structural and optical properties obtained.

Keywords: films, electrophoresis, sputtering.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Ilustração do processo de deposição por eletroforese.....	12
Figura 2 - Célula de eletrodeposição eletroforética com dois eletrodos.....	16
Figura 3 - Ilustração esquemática do sistema de <i>sputtering</i>	17
Figura 4 - Foto do sistema de <i>magnetron sputtering</i> utilizado.....	18
Figura 5 - Ilustração esquemática do sistema de <i>sputtering</i> utilizado.....	18
Figura 6 - Etapas do trabalho executadas entre o Projeto de Conclusão I e o Projeto de Conclusão II.....	20
Figura 7 - Foto do alvo de bismuto utilizado no <i>sputtering</i>	23
Figura 8 - Diagrama representando o processo de obtenção dos filmes.....	24
Figura 9 - Foto do sistema utilizado para a medida de LSV.....	26
Figura 10 - Difratoograma do pó de Ta ₃ N ₅ sintetizado.....	27
Figura 11 - Imagens de MEV do pó de Ta ₃ N ₅ sintetizado.....	28
Figura 12 - Foto das deposições de Bi por <i>sputtering</i> com os tempos de deposição de (a) 15 s (b) 30 s (c) 60 s.....	29
Figura 13 - Foto das amostras finais (depois do tratamento térmico): filmes com deposição por <i>sputtering</i> de bismuto metálico por diferentes tempos seguido de deposição por eletroforese de Ta ₃ N ₅ puro representadas pelos tempos de deposição de bismuto (a) 15 s (b) 30 s (c) 60 s.....	29
Figura 14 - Foto das amostras com deposição de Ta ₃ N ₅ por eletroforese seguida pelo processo de <i>necking</i>	30
Figura 15 - Foto do resultado da deposição de Ta ₃ N ₅ com deposição de 30 s de bismuto por <i>sputtering</i> no filme de 60 s de bismuto.....	31
Figura 16 - Fotos das comparações da deposição de Ta ₃ N ₅ puro (direita) e Ta ₃ N ₅ /Bi5 (esquerda) no (a) FTO limpo, (b) FTO15 s Bi e (c) FTO30 s Bi.....	31
Figura 17 – Foto com foco no reator na medida de LSV.....	35

Figura 18 - Gráfico LSV da análise <i>chop</i> de amostras com e sem bismuto.....	36
Figura 19 - Gráfico LSV da análise <i>chop</i> da amostra FTO15/Ta ₃ N ₅	37
Figura 20 - Gráfico LSV da análise <i>chop</i> das amostras FTO30/Ta ₃ N ₅ e FTO60/Ta ₃ N ₅	37

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros utilizados nas deposições de Bi metálico por <i>sputtering</i>	21
Tabela 2 - Descrição das combinações de filmes de Bi metálico e Ta ₃ N ₅ para as amostras finais.....	22
Tabela 3 - Amostras escolhidas para análise.....	32
Tabela 4 - Resultados de rugosidade do bismuto depositado em FTO.....	33

Sumário

1. Introdução.....	10
2. Objetivos.....	14
2.1. Objetivos Específicos.....	14
3. Fundamentação Teórica.....	15
3.1. Eletroforese.....	15
3.2. <i>Sputtering</i>	16
4. Metodologia.....	20
4.1. Etapas do Projeto.....	20
4.2. Metodologia Geral.....	21
4.3. Preparo do FTO e deposição de Bi por <i>sputtering</i>	22
4.4. Deposição de Ta ₃ N ₅ por eletroforese.....	23
4.5. Caracterização dos filmes	25
5. Resultados e Discussões.....	27
5.1. Morfologia.....	32
5.2. Propriedades Eletroquímicas.....	34
6. Conclusão.....	39
7. Referências.....	40

1 Introdução

A pesquisa sobre filmes depositados para aplicações como eletrodos, principalmente nas áreas de fotoeletrocatalise, destaca seu potencial para alavancar tecnologias de produção de energia limpa, dentre outras aplicações. Por exemplo, a obtenção de filmes com características físico-químicas específicas desempenha um papel crucial no desenvolvimento de sistemas eficientes para produção de hidrogênio, redução de CO₂, entre outros. Materiais depositados como filmes na construção de eletrodos podem apresentar características bem definidas, tornando-os adequados para diferentes aplicações optoeletrônicas a depender das propriedades estruturais obtidas [1,2].

Entretanto, para um mesmo material, o transporte de cargas pode ser modificado e, mais ainda, facilitado pela diminuição do caminho livre médio que essas cargas precisam percorrer para serem utilizadas (isso por ser feito pela diminuição do tamanho das partículas ou nanoestruturação do material) [3]. Um transporte de carga eficiente contribui diretamente para a performance do eletrodo, influenciando a taxa de reações eletroquímicas envolvidas na eletrocatalise. Um bom transporte de carga permite que os elétrons se movam de maneira rápida e eficaz, facilitando a transferência de carga durante as reações redox. Elétrons que podem ser facilmente transferidos para e a partir do eletrodo promovem uma resposta catalítica mais rápida e eficiente, portanto, melhorando o desempenho global do processo eletrocatalítico [4].

Transformar um pó em filme sempre foi um grande desafio para um melhor transporte de carga em comparação com outras técnicas de deposição física para sintetizar os filmes. Os métodos de deposição por *Spin Coating*, *Doctor-blade* e deposição eletroforética são alguns dos mais amplamente utilizados, sendo este último considerado um dos mais simples e econômicos [5,6,7].

Desafios e limitações na obtenção de eletrodos eficientes nas áreas de ciência dos materiais exigem soluções inovadoras, e a pesquisa proposta visa abordar essas questões por meio da otimização do contato entre partículas em filmes depositados por eletroforese. A aplicação da deposição por eletroforese

ou eletroforética (EPD) possui grande relevância no aumento da eficiência no transporte de cargas dentro das áreas da engenharia, especialmente na ciência dos materiais. A EPD representa um método significativo para otimizar o contato entre partículas e, conseqüentemente, melhorar o transporte de cargas. Essa metodologia permite um controle preciso das características dos filmes, como espessura, porosidade e arranjo de partículas [8,9,10]. A capacidade de controlar precisamente as características dos filmes confere à EPD a versatilidade da fabricação de filmes finos até o desenvolvimento de materiais compostos. O princípio da EPD se baseia no movimento de partículas carregadas em uma suspensão sob a influência de um campo elétrico, como representado na Figura 1, resultando em sua deposição em uma superfície condutiva [11]. Inicialmente, um material em forma de pó é suspenso em uma solução precursora líquida, e um campo elétrico é gerado pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Esse campo elétrico, por sua vez, induz o movimento direcional das partículas na suspensão. Quando essas partículas alcançam o eletrodo de destino, ocorre a deposição, resultando na formação de um revestimento ou filme. Após a deposição, esse revestimento pode ser solidificado na superfície condutiva por meio de tratamentos adicionais, como o aquecimento. Esse processo oferece a possibilidade de ajustar as propriedades dos filmes através de uma deposição controlada, tornando-o uma técnica versátil e promissora para construção de filmes nanoestruturados [11,12], com arranjo e densidade precisos de partículas [13].

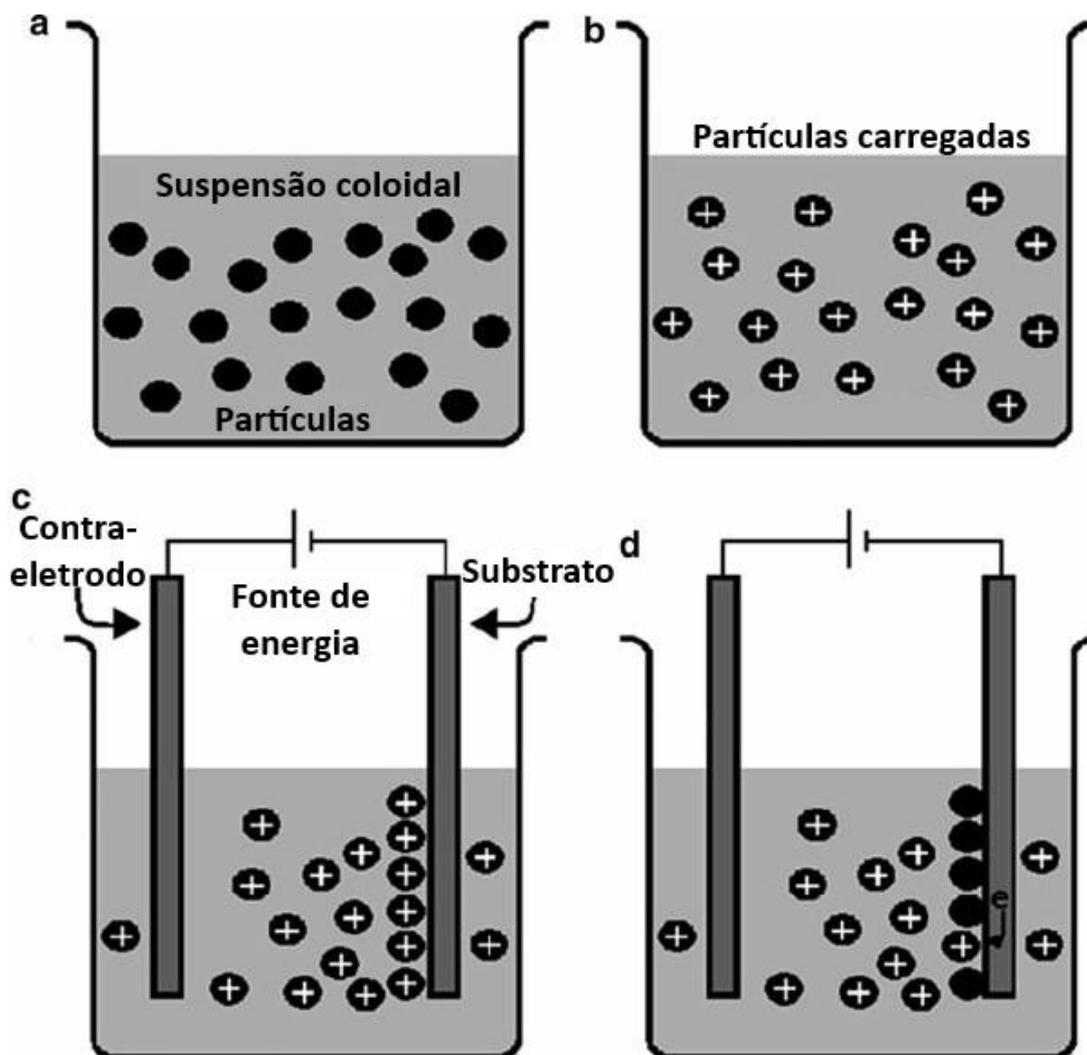


Figura 1 - Ilustração do processo de deposição por eletroforese [14].

Em relação à natureza química do filme depositado, os materiais escolhidos para este projeto foram bismuto metálico (Bi) e nitreto de tântalo (Ta_3N_5), devido a suas diversas propriedades vantajosas para aplicações fotocatalíticas. O Ta_3N_5 é um material promissor para aplicações na área de catálise, particularmente em fotocatalise, devido à sua elevada eficiência [15]. Sua energia de *bandgap* é na faixa de energia do espectro de luz visível, aproximadamente 2,1 eV, tornando maior seu aproveitamento do espectro solar nos mais variados processos fotocatalíticos [16,17]. Por outro lado, o Bi metálico possui relevância como um cocatalisador versátil, amplificando a atividade fotocatalítica de luz visível quando utilizado como um fotocatalisador plasmônico direto ou como um cocatalisador (cujo ponto de fusão é 271,4 °C) [18,19].

A metodologia do projeto envolverá a deposição de Bi metálico por *sputtering* em diferentes tempos de deposição, seguida de uma deposição eletroforética de Ta₃N₅. O *sputtering*, uma técnica estabelecida de deposição de filmes, permite um controle preciso da espessura e morfologia dos filmes, possibilitando uma investigação sistemática do impacto do tempo de deposição no contato entre partículas e na eficiência do transporte de cargas [20]. Além disso, a deposição eletroforética oferece, além das vantagens já mencionadas, baixo custo, alta eficiência e deposição uniforme [6]. A variação sistemática dos parâmetros de deposição será utilizada para avaliar possíveis modificações físico-químicas dos filmes sintetizados, para obter um fotoeletrodo otimizado para aplicações foto(eleto)químicas.

2 Objetivos

O objetivo do projeto é produzir filmes baseados em Ta_3N_5 e Bi metálico para aplicações fotoeletrocatalíticas maximizando as propriedades de transporte de carga através da otimização do contato entre partículas. As características do filme e suas propriedades da superfície serão modificadas pelos parâmetros de deposição utilizando técnicas de *sputtering* e eletroforese.

2.1 Objetivos Específicos

- a) Investigar o impacto da deposição do pó de Ta_3N_5 por eletroforese no substrato condutor transparente de óxido de estanho dopado com flúor (*Fluorine-doped tin oxide*, FTO);
- b) Variar os tempos de deposição, variando, portanto, a espessura do filme, morfologia e arranjo de partículas para otimizar o contato entre superfícies;
- c) Explorar os efeitos da deposição adicional de Bi metálico nas amostras preparadas usando o *sputtering*, visando melhorar ainda mais o contato entre partículas.

3 Fundamentação teórica

Dentre as diferentes técnicas já estabelecidas de deposição para obtenção de filmes, neste trabalho serão abordadas a EPD e o *sputtering*. A EPD é um método que oferece controle preciso na deposição de materiais suspensos em um líquido, enquanto a técnica de *sputtering* envolve a aceleração de átomos em direção a um substrato para formar revestimentos ou filmes [6,20]. Ambas as técnicas são utilizadas na fabricação de filmes para uma variedade de aplicações, oferecendo diferentes abordagens de deposição e características específicas que influenciam as propriedades finais dos filmes depositados.

3.1 Eletroforese

A deposição por eletroforese ou eletroforética (EPD) é uma técnica versátil e amplamente utilizada na ciência e engenharia de materiais para depositar partículas e colóides em um substrato sob a influência de um campo elétrico. Envolve o movimento de partículas carregadas em uma suspensão ou dispersão em direção a um eletrodo com carga oposta, resultando no depósito das partículas na superfície do eletrodo [6]. Essa técnica tem aplicações em diversos campos, incluindo revestimentos, filmes finos, sínteses de materiais funcionais, aplicações biomédicas e eletrônicos.

O processo de EPD geralmente envolve várias etapas. A primeira etapa é a preparação da solução precursora, que é formada por partículas ou colóides de interesse dispersos em um meio líquido (geralmente um solvente ou uma mistura de solventes) para formar uma suspensão estável. Essas partículas apresentam cargas superficiais devido a grupos funcionais ou aditivos presentes em suas superfícies.

Na sequência, um campo elétrico é aplicado à suspensão usando eletrodos, como pode ser visto na Figura 2 (sendo um deles tipicamente o substrato onde ocorre o depósito), e as partículas carregadas na suspensão experimentam uma força eletrostática. Partículas com carga positiva se movem em direção ao eletrodo com carga negativa (cátodo), enquanto partículas com carga negativa se movem em direção ao eletrodo com carga positiva (ânodo) [21]. À medida que as partículas carregadas migram em direção ao eletrodo com

carga oposta, elas se depositam e aderem à superfície do substrato. A espessura e a morfologia da camada depositada podem ser controladas ajustando vários parâmetros, como a voltagem aplicada, tempo de deposição, concentração de partículas e propriedades da suspensão.

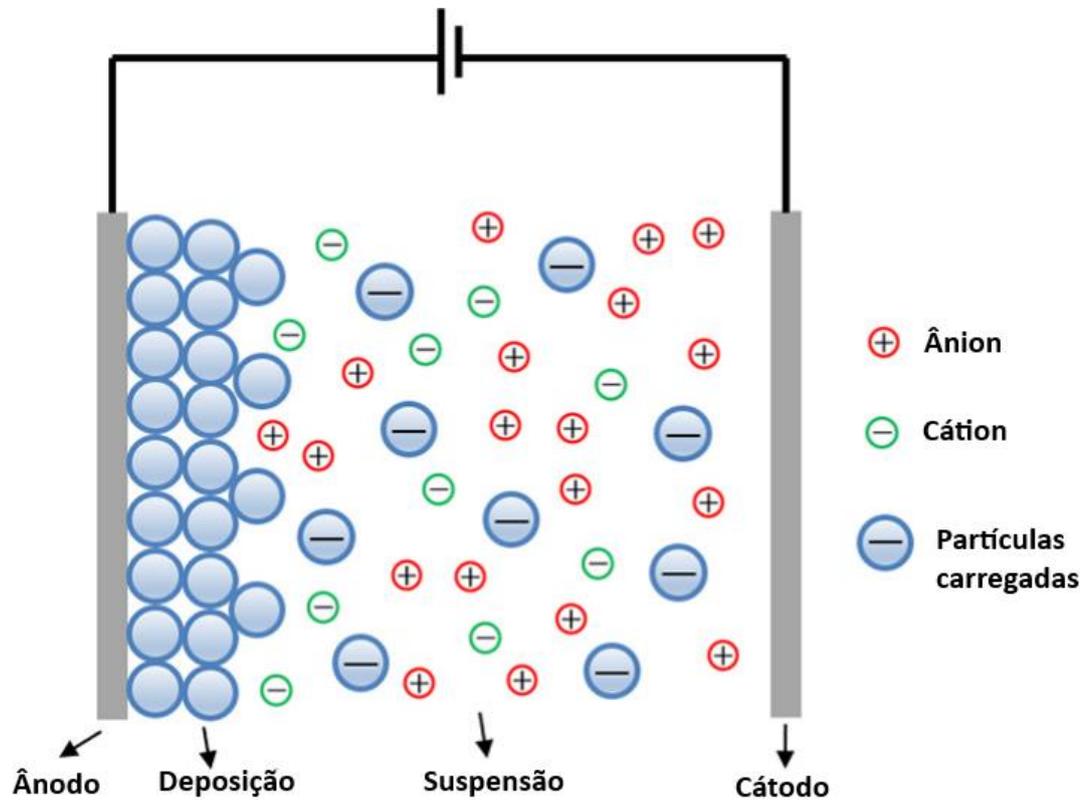


Figura 2 - Célula de eletrodeposição eletroforética com dois eletrodos [21].

Um dos grandes benefícios da EPD é sua capacidade de fabricar materiais sob medida, incluindo compostos funcionais e heteroestruturas. Esse método possibilita a produção de cerâmicas, metais, polímeros e materiais híbridos com propriedades específicas, como melhorias nas propriedades mecânicas, elétricas ou ópticas. Levando, conseqüentemente, a melhoria da funcionalidade e eficiência dos dispositivos [14].

3.2 Sputtering

O processo de deposição por *sputtering*, ilustrado na Figura 3, é uma das técnicas mais utilizadas na produção de filmes e revestimentos em substratos. Esse fenômeno se inicia com a descarga elétrica que é gerada pela diferença de potencial entre os eletrodos imersos em um gás inerte, como o argônio, em

baixas pressões, produzindo íons e elétrons que se movem em direção ao ânodo e cátodo, respectivamente. A colisão dos íons com o alvo causa o *sputtering*, resultando na ejeção dos átomos do material-alvo e na emissão de elétrons secundários. Esses átomos podem ser depositados em substratos, formando um filme ou revestimento.

A transferência de momento é vital, dependendo de fatores como energia dos átomos, massa e ângulo de incidência, afetando a taxa de deposição no substrato. Controlar a pressão e os potenciais na câmara mantém um estado de plasma estável, permitindo a dispersão dos átomos em diversas direções e energias antes de atingir o substrato, influenciando as propriedades do filme depositado [22,23].

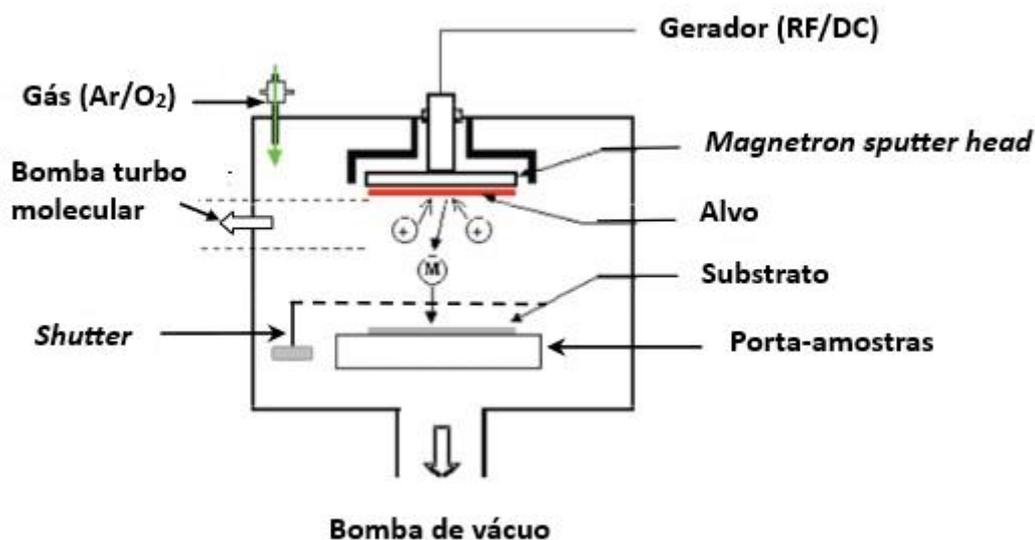


Figura 3 - Ilustração esquemática do sistema de *sputtering* [24].

O sistema de *magnetron sputtering*, utilizado neste trabalho (Figura 4), consiste em três câmaras (Figura 5a): a câmara principal, a câmara da bomba de vácuo turbomolecular e a câmara da válvula *plate*.

A câmara principal (Figura 5b) é onde ocorre a deposição. Ela possui uma escotilha removível para a inserção de um porta-amostra logo abaixo da fonte do *sputtering*.



Figura 4 - Foto do sistema de *magnetron sputtering* utilizado.

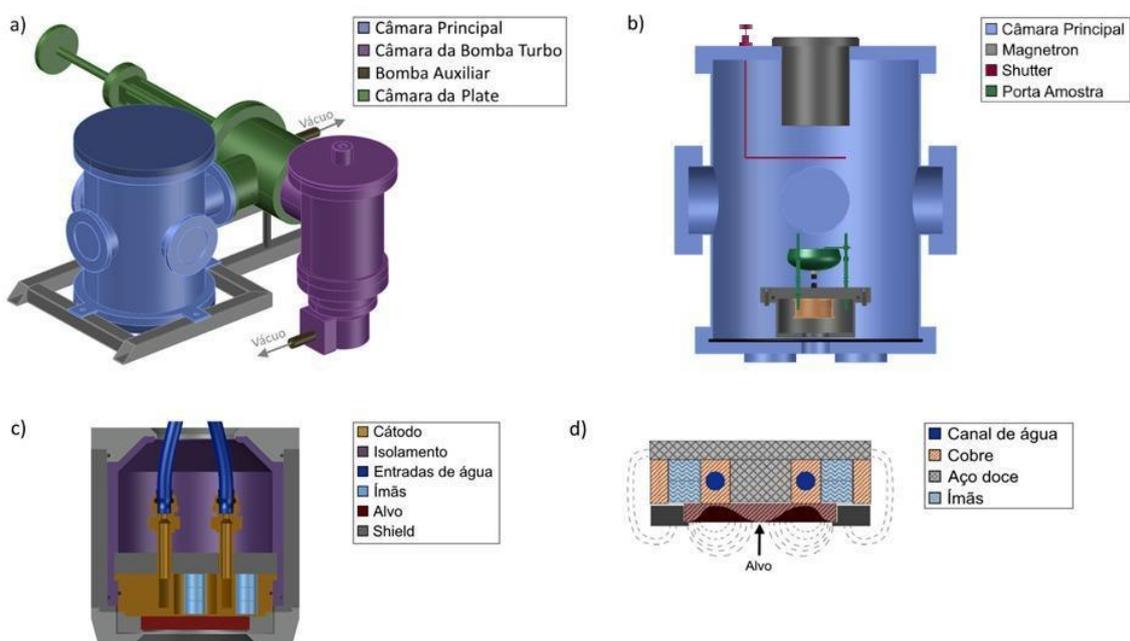


Figura 5 - Ilustração esquemática do sistema de *sputtering* utilizado.

Ambos os métodos são úteis para a produção de filmes. A escolha do *sputtering* para o Bi metálico e da eletroforese para o Ta_3N_5 baseia-se nas

propriedades distintas de cada material. O *sputtering* é empregado para o Bi metálico por se tratar de uma metodologia de fácil controle para deposição de materiais metálicos. Por outro lado, para materiais como o Ta_3N_5 o *sputtering* não é uma opção viável. Nesse caso a eletroforese é adotada para o Ta_3N_5 por sua eficiência, baixo custo e capacidade de depositar uniformemente o material, sendo fundamental para garantir uma distribuição homogênea e controlada do Ta_3N_5 nos filmes [20].

4 Metodologia

4.1 Etapas do Projeto

O trabalho foi realizado, como previsto pela Comissão de Graduação da Engenharia Física da UFRGS, em dois projetos, sendo o Projeto de Conclusão I e o Projeto de Conclusão II. As etapas que contemplaram ambos projetos foram as seguintes:

- I. Etapa 1 - Revisão da literatura;
- II. Etapa 2 - Escrita do documento;
- III. Etapa 3 - Síntese dos Filmes de Bi e Ta₃N₅;
- IV. Etapa 4 - Apresentação do projeto de conclusão em engenharia física I;
- V. Etapa 5 - Caracterização dos Filmes de Bi e Ta₃N₅;
- VI. Etapa 6 - Finalização do documento com os resultados da caracterização para apresentação;
- VII. Etapa 7 - Conclusão e apresentação do projeto de conclusão em engenharia física II.

As etapas acima descritas foram executadas de acordo com o diagrama apresentado na forma de um gráfico de Gantt na Figura 6, abaixo.

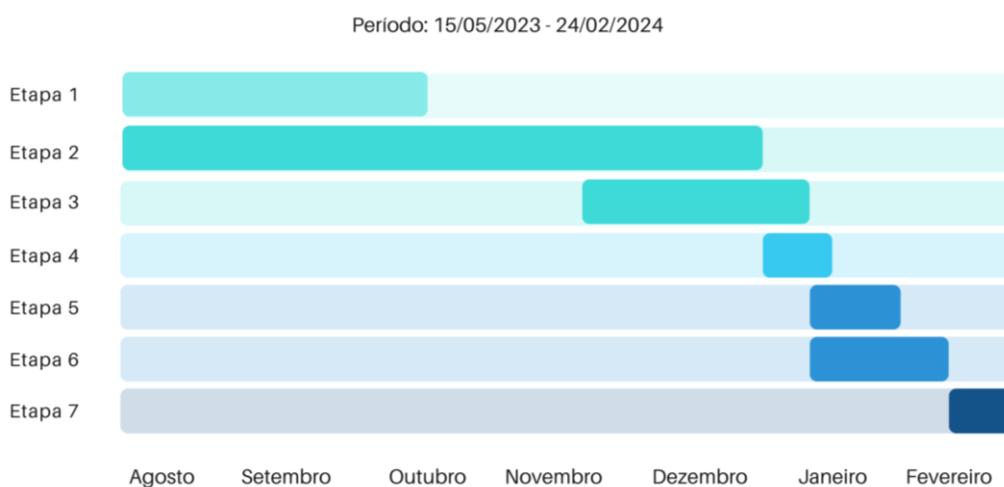


Figura 6 - Etapas do trabalho executadas entre o Projeto de Conclusão I e o Projeto de Conclusão II.

4.2 Metodologia Geral

O nitreto de tântalo, Ta_3N_5 , utilizado foi sintetizado a partir do pó comercialmente disponível de Ta_2O_5 através de um processo de nitretação. A amostra foi submetida ao tratamento térmico em atmosfera de amônia, NH_3 , a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h.

A estratégia principal concentrou-se em alcançar um arranjo de partículas e densidade dentro de filmes depositados por eletroforese em FTO [25]. Variações nos tempos de deposição podem influenciar diretamente a espessura e morfologia do filme, que, conforme já mencionado, podem interferir na interação entre partículas e na eficiência do transporte de cargas.

A deposição inicial de Bi metálico por *sputtering* foi seguida pela deposição por eletroforese de Ta_3N_5 , oferecendo uma forma de alterar as propriedades da superfície e otimizar o contato. O subsequente tratamento térmico no forno de amônia modifica ainda mais as propriedades do filme, potencialmente aprimorando o contato entre partículas pela possível diminuição e controle de defeitos e a eficiência no transporte de cargas [26].

Para a síntese dos filmes, a metodologia envolve inicialmente a deposição por *sputtering* de Bi metálico nos substratos de FTO e no pó de Ta_3N_5 com diferentes tempos de deposição, de acordo com a Tabela 1, seguida pela deposição eletroforética do Ta_3N_5 puro e modificado. As diferentes combinações de amostras propostas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados nas deposições de Bi metálico por *sputtering*.

Amostra	Substrato	Tempo
FTO15	FTO	15 s
FTO30	FTO	30 s
FTO60	FTO	60 s
Ta_3N_5 /Bi30	Ta_3N_5	30 s
Ta_3N_5 /Bi120	Ta_3N_5	120 s

Tabela 2 - Descrição das combinações de filmes de Bi metálico e Ta₃N₅ para as amostras finais.

Amostra	Substrato	Ta ₃ N ₅
15.1	FTO15	Puro
30.1	FTO30	Puro
60.1	FTO60	Puro
15.2	FTO15	Ta ₃ N ₅ /Bi30
30.2	FTO30	Ta ₃ N ₅ /Bi30
60.2	FTO60	Ta ₃ N ₅ /Bi30
15.3	FTO15	Ta ₃ N ₅ /Bi60
30.3	FTO30	Ta ₃ N ₅ /Bi60
60.3	FTO60	Ta ₃ N ₅ /Bi60

4.3 Preparo do FTO e deposição de Bi por *sputtering*

Previamente à deposição, os substratos de FTO foram submetidos a um processo de limpeza utilizando banho de ultrassom. Inicialmente, estes são dispostos em um béquer com a face condutiva virada para cima e imersos em água com detergente, permanecendo nesta solução por 20 minutos durante a operação do banho de ultrassom. Em seguida, os FTOs são enxaguados com água deionizada e transferidos para um novo béquer contendo acetona, onde são submetidos novamente ao banho de ultrassom por mais 20 minutos. Após essa etapa, é imprescindível enxaguá-los novamente com água deionizada e deixá-los imersos no banho de ultrassom por mais 20 minutos.

Posteriormente, os substratos são retirados do banho de ultrassom e transferidos para uma mufla para secagem, onde permanecem por aproximadamente 2 horas a uma temperatura de 50 °C. Após a secagem

completa dos FTOs na mufla, a área de deposição é delimitada utilizando uma fita condutiva, estabelecendo uma superfície de 1 cm².

Para dar início às deposições, um alvo de Bi metálico foi instalado no equipamento de *sputtering*. O alvo utilizado, por apresentar um ponto de fusão relativamente baixo (271,4 °C), estava com pequenas deformações, conforme pode ser observado na Figura 7.

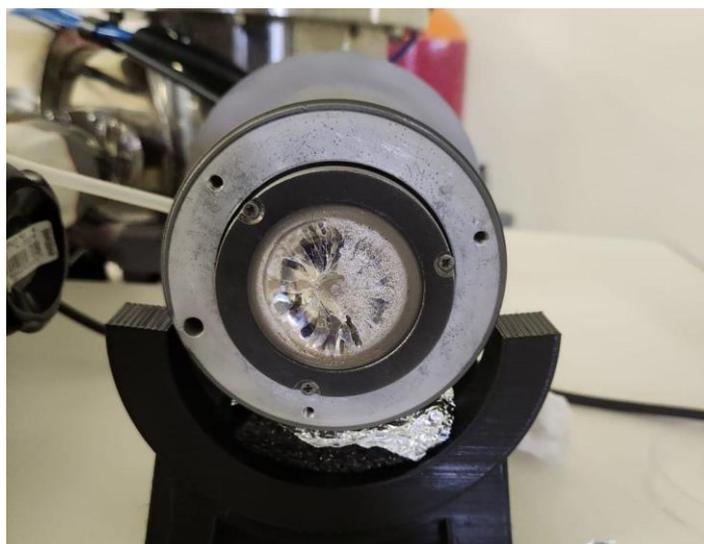


Figura 7 - Foto do alvo de bismuto utilizado no *sputtering*.

Para o preparo das deposições por *sputtering* a pressão dentro da câmara deve ser de aproximadamente $2,5 \times 10^{-3}$ mbar. Além disso, neste trabalho foi utilizada no alvo uma potência de aproximadamente 25 W.

4.4 Deposição de Ta₃N₅ por eletroforese

Após a deposição de bismuto no FTO, os substratos foram submetidos ao processo de eletroforese, onde o FTO é submerso em uma solução com Ta₃N₅ disperso e é aplicada uma diferença de potencial para que o Ta₃N₅ seja depositado no substrato com bismuto. A solução precursora empregada na deposição de Ta₃N₅ por eletroforese consiste em uma mistura de 50 mL de acetona P.A., 40 mg de Ta₃N₅ e 15 mg de iodo. O papel do iodo nesta solução é principalmente facilitar a geração de prótons, levando ao carregamento positivo das partículas de Ta₃N₅ [27].

A reação do iodo com a acetona pode ser representada por:



A adsorção dos prótons formados nas partículas suspensas as tornará positivamente carregadas. A aplicação de um campo elétrico faz com que as partículas carregadas de Ta_3N_5 se movam em direção ao catodo (que será o FTO com Bi depositado) e se depositem nele.

Após cinco minutos em um banho de ultrassom, as amostras são submersas na solução precursora por um período de dois minutos, aplicando-se uma tensão de 20 V, onde ocorre o processo de eletroforese. Um diagrama esquematizando o processo de deposição das diferentes amostras pode ser visto na Figura 8.



Figura 8 - Diagrama representando o processo de obtenção dos filmes.

A deposição de Ta_3N_5 por eletroforese nessas amostras é seguida por tratamento térmico em um forno de argônio, por 1 h a 300 °C. A atmosfera de argônio foi utilizada com o intuito de manter a estequiometria do Ta_3N_5 , que, se calcinado em atmosfera oxidante, pode substituir átomos de nitrogênio da rede cristalina por oxigênio.

Para fins de comparação, também é feito um filme apenas com a deposição eletroforética de Ta_3N_5 seguida de um tratamento utilizando a técnica

de *necking*. Essa amostra não teve deposição de com Bi por *sputtering*. A solução de *necking* utilizada foi uma solução de metanol TaCl₅ 10 mM e foram gotejados 40 µL no filme de Ta₃N₅ [27]. Foi aplicado o mesmo tratamento térmico das amostras mencionadas anteriormente.

4.5 Caracterização dos filmes

Dentre as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, a perfilometria é uma técnica que pode ser utilizada para determinar a espessura das deposições de bismuto em filmes. Inicialmente, foi realizada uma análise utilizando o Perfilômetro Mecânico Ambios XP-2, localizado no Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (CEOMat). Esse método requer um degrau na amostra para medir a espessura física do filme, o que nos levou a remover a fita previamente aplicada sobre o material para delimitação da área de deposição. No entanto, mesmo após esses procedimentos, o perfilômetro mecânico não foi capaz de detectar a espessura do material, não produzindo qualquer curva detectável.

Posteriormente, foi utilizada a técnica de perfilometria óptica, utilizando o Perfilômetro Óptico 3D Bruker (GTK M, COUNTOURGTK) no Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS). Este método é ideal para medir espessuras de filmes finos e avaliar rugosidades em escala nanométrica, além de possibilitar a obtenção rápida de imagens superficiais 2D e 3D. Embora tenha sido possível detectar a rugosidade do material, assim como no caso do perfilômetro mecânico, não foi possível realizar de maneira adequada a detecção da espessura do filme de bismuto.

A Voltametria de Varredura Linear (LSV) é uma técnica eletroquímica que investiga a resposta de materiais à aplicação de uma voltagem enquanto a corrente é gradualmente alterada. Ela fornece informações sobre atividade eletrocatalítica, cinética de reações e identificação de picos de corrente característicos, ajudando a entender as propriedades eletroquímicas dos materiais. Ao aplicar um potencial linearmente crescente ou decrescente e medir a corrente resultante, a LSV permite a análise do comportamento eletroquímico

do sistema. Para garantir resultados precisos, é crucial considerar parâmetros como taxa de varredura, alcance potencial e escolha do eletrólito de suporte. A LSV é uma técnica valiosa devido à sua simplicidade e capacidade de estudar processos eletroquímicos específicos de forma direcionada, destacando-se como uma ferramenta poderosa para a pesquisa nessa área [28, 29, 30].

As medidas de LSV foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS), utilizando uma lâmpada de Mercúrio-Xenônio (Sciencetech Inc.), sem o uso de um filtro, e um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204. A análise foi conduzida em uma solução eletrolítica de NaOH 1 M com o pH 14, empregando um eletrodo de platina como contra-eletrodo e um eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência. A Figura 9 mostra o sistema montado.

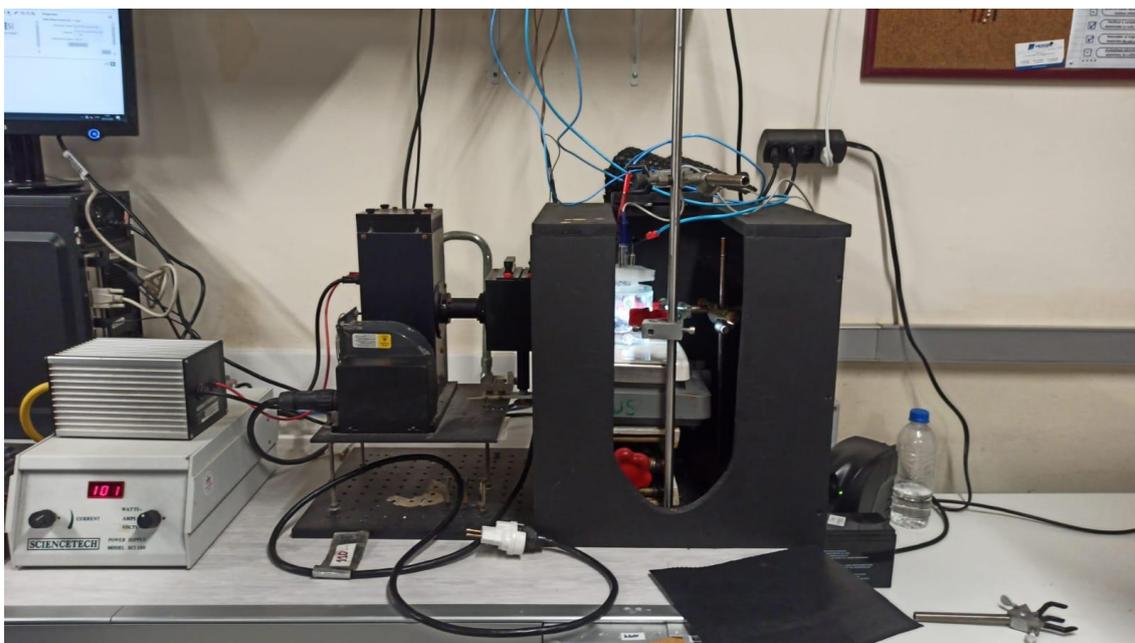


Figura 9 - Foto do sistema utilizado para a medida de LSV.

5 Resultados e discussões

Para confirmar a obtenção da fase de Ta_3N_5 do pó sintetizado, foi realizada a análise de Difração de Raios-X (DRX) do material. O difratograma obtido está presente na Figura 10. Os picos encontrados estão de acordo com o esperado para a fase cristalina ortorrômbica de Ta_3N_5 , similar ao padrão do *International Centre for Diffraction Data* (JCPDS) nº 79-1533, de grupo espacial *Cmcm* (parâmetros de célula cristalina sendo $a = 3.8862 \text{ \AA}$, $b = 10.2118 \text{ \AA}$ e $c = 10.2624 \text{ \AA}$). Os principais planos de difração foram identificados no difratograma da figura.

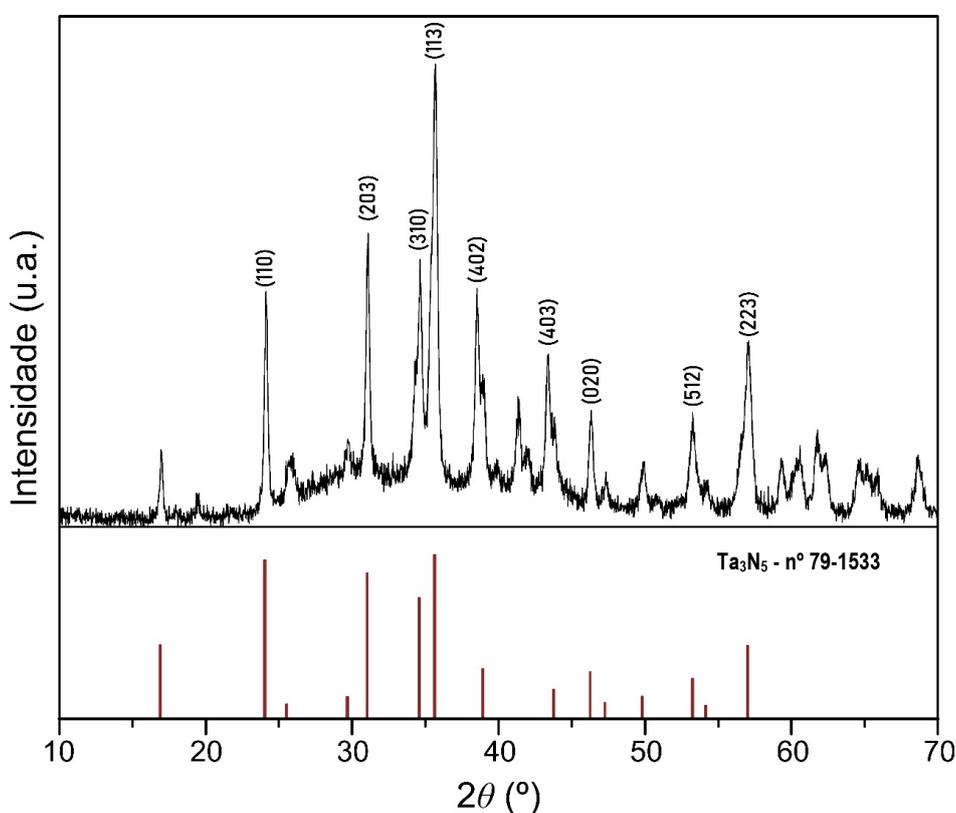


Figura 10 - Difratograma do pó de Ta_3N_5 sintetizado.

Na sequência, para avaliar a morfologia do pó de Ta_3N_5 a ser utilizado nas deposições, foi feita a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras, presente na Figura 11. É possível observar que o material tem formato bastante homogêneo, com certo aglomerado de partículas. As partículas são da ordem de $22 \pm 4 \text{ nm}$, e estão aglomeradas em grupos de $274 \pm 56 \text{ nm}$ com poros

da ordem de 17 ± 2 nm, demonstrando que o material é consideravelmente poroso. Isso é vantajoso do ponto de vista de uma maior área superficial, e portanto maior quantidade de sítios ativos para a promoção das reações. Todavia, pode ocasionar um maior número de recombinações pelo “aprisionamento” das cargas e fótons nos poros. A incorporação de Bi por *sputtering* neste tipo de material traz uma grande vantagem, podendo preencher os poros com um cocatalisador que facilitará o transporte de carga.

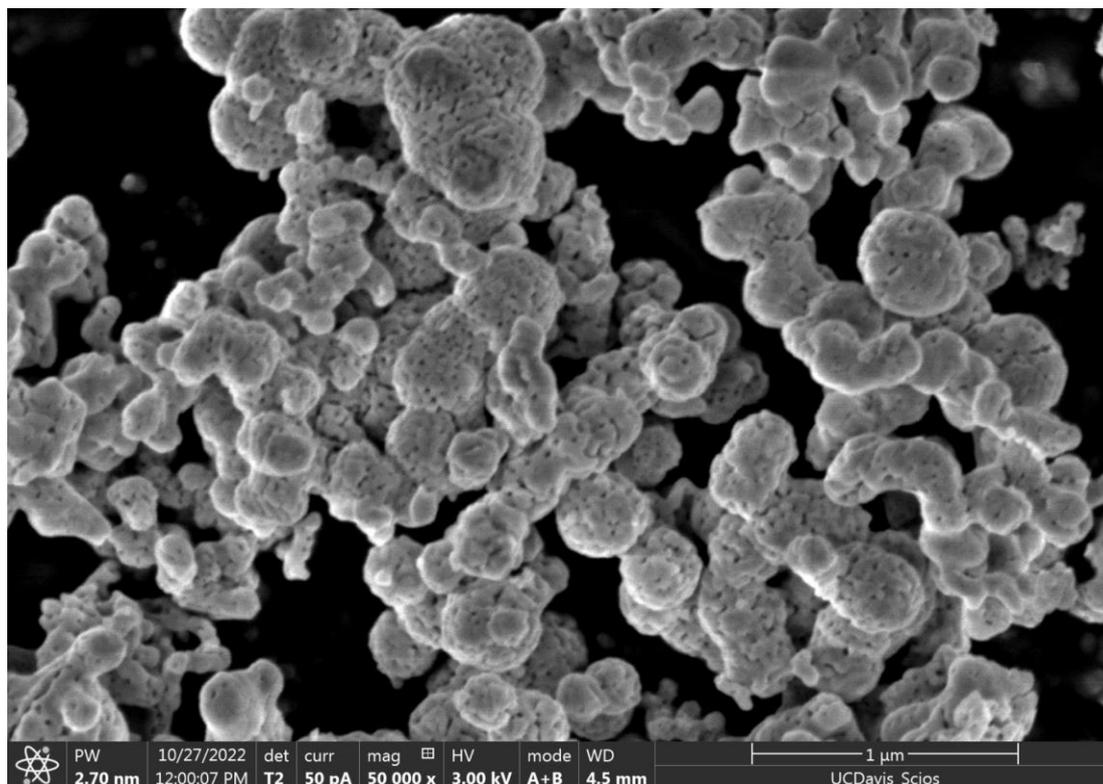


Figura 11 - Imagens de MEV do pó de Ta_3N_5 sintetizado.

Em relação à deposição por *sputtering* do bismuto metálico, o mesmo foi depositado diretamente no substrato de FTO em tempos de 15 s, 30 s e 60 s, conforme descrito anteriormente. O resultado das deposições se encontra na Figura 12, na qual é possível observar diferenças na coloração e transparência de cada uma das amostras.

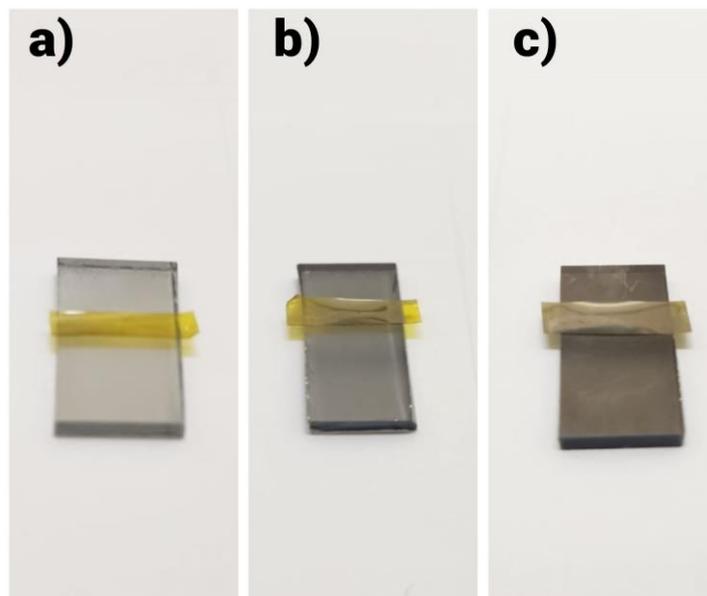


Figura 12 - Foto das deposições de Bi por *sputtering* com os tempos de deposição de (a) 15 s (b) 30 s (c) 60 s.

O resultado das eletrodeposições pode ser observado na Figura 13 e não há diferença aparente entre os filmes obtidos após a eletrodeposição.

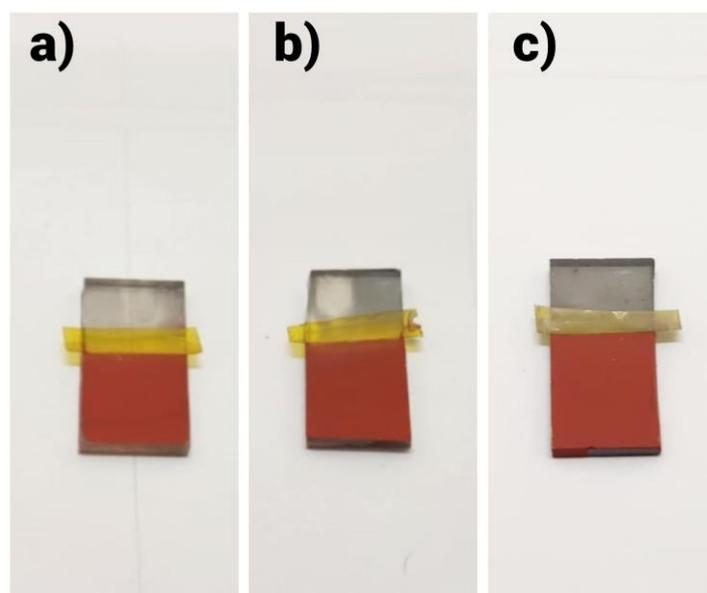


Figura 13 - Foto das amostras finais (depois do tratamento térmico): filmes com deposição por *sputtering* de bismuto metálico por diferentes tempos seguido de deposição por eletroforese de Ta_3N_5 puro representadas pelos tempos de deposição de bismuto (a) 15 s (b) 30 s (c) 60 s.

Na Figura 14 se encontram as amostras sem deposição de bismuto, feitas utilizando Ta_3N_5 puro e o método de *necking*.

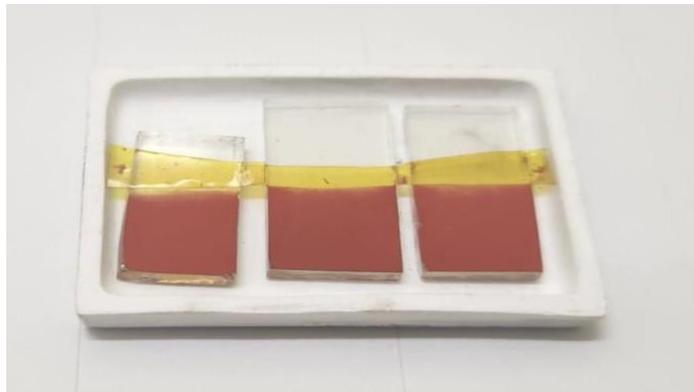


Figura 14 - Foto das amostras com deposição de Ta_3N_5 por eletroforese seguida pelo processo de *necking*.

Nas combinações descritas na Tabela 2, há 6 amostras descritas com a deposição de bismuto no pó de Ta_3N_5 (descrito como Ta_3N_5/BiX , sendo X o tempo de deposição por *sputtering* do cocatalisador de Bi no pó de Ta_3N_5). Na Figura 15, pode-se observar uma das tentativas de deposição do pó com 30 s de deposição de bismuto por eletroforese. A deposição não teve sucesso, além de o pó de Ta_3N_5 não ter sido depositado, a camada de metal que estava no FTO foi “arrancada”.

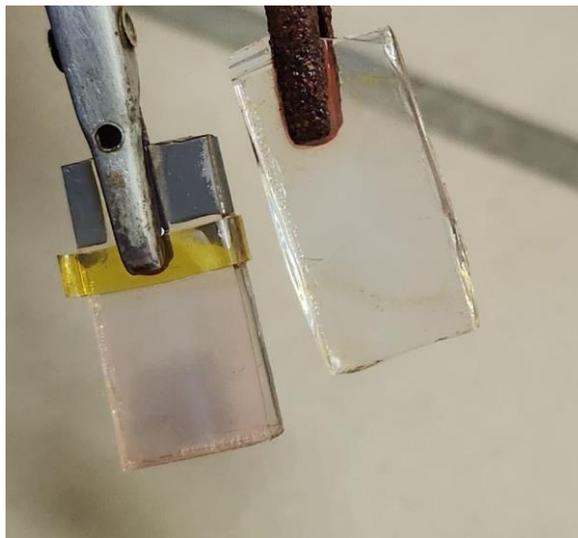


Figura 15 - Foto do resultado da deposição de Ta_3N_5 com deposição de 30 s de bismuto por *sputtering* no filme de 60 s de bismuto.

Com esse resultado, foi realizado um teste de deposição de Ta_3N_5 com apenas 5 s de deposição de bismuto ($Ta_3N_5/Bi5$), como registrado na Figura 16.

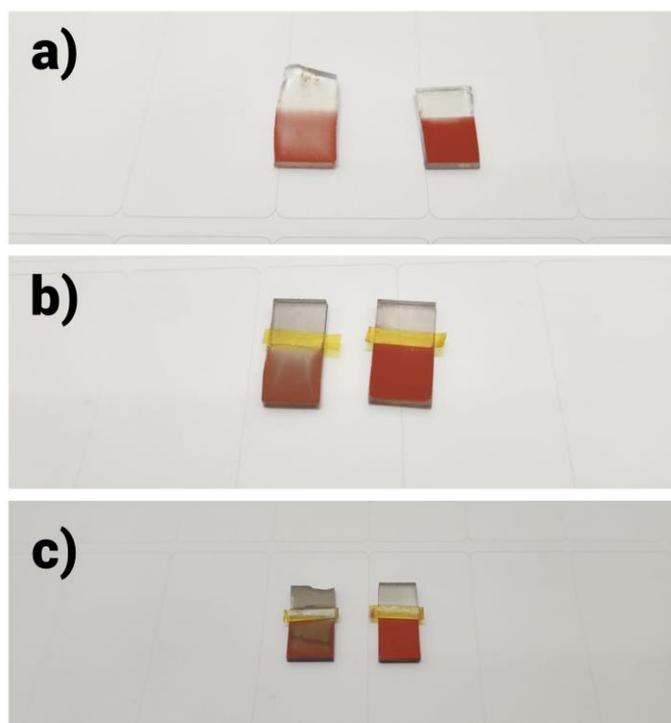


Figura 16 - Fotos das comparações da deposição de Ta_3N_5 puro (direita) e $Ta_3N_5/Bi5$ (esquerda) no (a) FTO limpo, (b) FTO15 s Bi e (c) FTO30 s Bi.

As amostras com a utilização de Ta₃N₅/Bi₅ são visivelmente mais claras e menos uniformes do que as amostras que utilizaram o pó de Ta₃N₅ puro.

Na sequência, serão discutidos os resultados obtidos por meio de técnicas de perfilometria mecânica e óptica, bem como os *insights* derivados da aplicação da voltametria de varredura linear (LSV) para as amostras descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Amostras escolhidas para análise.

Amostra	Substrato	Material depositado por eletroforese	<i>Necking</i>
FTO15/Ta ₃ N ₅	FTO15	Ta ₃ N ₅ puro	Não
FTO30/Ta ₃ N ₅	FTO30	Ta ₃ N ₅ puro	Não
FTO60/Ta ₃ N ₅	FTO60	Ta ₃ N ₅ puro	Não
Ta ₃ N ₅ _necking	FTO limpo	Ta ₃ N ₅ puro	Sim

5.1 Morfologia

Em relação aos resultados da análise de perfilometria óptica dos filmes de bismuto, é possível observar que a rugosidade aumenta com o tempo de deposição para a região do “meio” do filme, como descrito na Tabela 4. A análise dos dados revela que o tempo de deposição do filme de bismuto tem um impacto significativo na sua homogeneidade e rugosidade. O filme depositado em menor tempo (15 s) tende a apresentar uma distribuição menos homogênea do material, resultando em uma maior rugosidade nas bordas. Isso pode ser atribuído ao fato de que um tempo de deposição mais curto pode não permitir que o material se espalhe de forma uniforme sobre a superfície do substrato. Como resultado,

ocorrem variações na espessura e na densidade do filme, levando a uma maior rugosidade, principalmente nas extremidades onde a deposição pode ser menos uniforme.

Por outro lado, o filme depositado durante um período mais longo, como no caso do tempo de deposição de 60 s, tende a exibir uma distribuição mais homogênea do material em relação ao filme com 30 s. Entre os tempos de deposição de 30 s e 60 s, a diferença de rugosidade na região do filme é reduzida, mostrando uma provável estabilização do processo de deposição na formação de um filme homogêneo entre estes intervalos de tempo. Nesse caso, o tempo prolongado de deposição permite que o filme se espalhe e se estabilize de maneira mais uniforme sobre a superfície do substrato. Como resultado, a rugosidade ao longo do filme, incluindo o centro e as bordas, tende a ser mais similar, indicando uma deposição mais homogênea.

Portanto, a análise dos dados sugere que filmes depositados em menor tempo apresentaram maior rugosidade nas bordas, enquanto filmes depositados por um período mais longo exibem uma distribuição mais homogênea do material ao longo do substrato.

Tabela 4 - Resultados de rugosidade do bismuto depositado em FTO.

Região de medida	Amostra	Rugosidade (nm)
Filme	FTO15	49,0
Filme	FTO30	168,0
Filme	FTO60	175,0
Degrau	FTO15	372,1
Degrau	FTO30	289,0
Degrau	FTO60	103,0

Borda	FTO15	390,7
Borda	FTO30	234,0
Borda	FTO60	126,0

É importante ressaltar que a remoção da fita pode não ter criado um degrau adequado na amostra, comprometendo a precisão da medição. A borda dos filmes poderia ter sido raspada para a melhor geração do degrau. Além disso, amostras com deposição de bismuto por períodos mais curtos podem ser demasiadamente translúcidas para serem adequadamente medidas por esse equipamento. Essas considerações sugerem a necessidade de explorar outras abordagens ou técnicas de análise para obter resultados mais conclusivos sobre a espessura das deposições de bismuto em filmes, como a análise da seção transversal destes filmes por técnicas de microscopia eletrônica.

5.2 Propriedades eletroquímicas

Conforme já mencionado, o objetivo da incorporação de bismuto nas amostras foi promover um melhor contato entre as partículas. Isso pode ser observado através dos dados obtidos por LSV, evidenciando mudanças no comportamento eletroquímico das amostras contendo bismuto em comparação com aquelas sem bismuto, indicando um melhor contato entre as partículas graças à presença desse elemento [31].

A análise realizada foi a análise *chop*, na qual a luz é ligada e desligada (*chopped*) durante o experimento de forma intermitente, de maneira sincronizada com a varredura do potencial. Isso possibilita a separação dos sinais fotoeletroquímicos (quando a luz está ligada) dos sinais eletroquímicos de fundo (quando a luz está desligada). Na Figura 17 é possível observar o momento em que a luz está incidindo em uma das amostras.



Figura 17 - Foto com foco no reator na medida de LSV.

Para visualizar os dados, um gráfico de densidade de corrente (J) em função do potencial em relação ao RHE (*Reversible Hydrogen Electrode*) foi plotado. A densidade de corrente (J) foi calculada pela Equação 2, onde i representa a corrente e A é a área do filme, cujo valor neste trabalho foi mantido em 1 cm^2 .

$$J = \frac{i}{A} \quad (2)$$

O potencial em relação ao RHE é calculado a partir da equação de Nernst [32], aplicada diretamente ao eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). A tensão encontrada no teste $E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ e a tensão em condições padrão $E_{0(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ (25°C e $\text{pH}=0$), cujo valor é de $0,1976 \text{ V}$, são valores pertinentes na Equação 3. O pH utilizado no cálculo foi de 14.

$$E_{(\text{V vs RHE})} = E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})} + E_{0(\text{Ag}/\text{AgCl})} + 0.0591 \times \text{pH} \quad (3)$$

Os resultados obtidos pela análise de LSV estão apresentados na Figura 18. Entretanto, devido às baixas correntes registradas, a flutuação da análise *chopped* torna-se difícil de ser observada. Notavelmente, a amostra $Ta_3N_5_necking$ (sem deposição de bismuto) não demonstrou fotocorrente significativa com a incidência de luz, diferentemente das amostras com deposição do cocatalisador. De acordo com a energia de *bandgap* do Ta_3N_5 , a incidência de luz na região do visível produziria a separação do par elétron-buraco. Contudo, possivelmente uma elevada taxa de recombinação impediu que os elétrons fossem conduzidos até o circuito. A partir disso, é possível sugerir que a deposição de bismuto promoveu a diminuição da taxa de recombinação dos elétrons fotogerados. Contudo, é importante ressaltar que as correntes elevadas observadas podem ser resultado de um processo de oxidação do Bi metálico na parte traseira do filme no pH utilizado, originando possivelmente óxido de bismuto (Bi_2O_3), que limita a real avaliação dos efeitos do cocatalisador nas amostras sintetizadas.

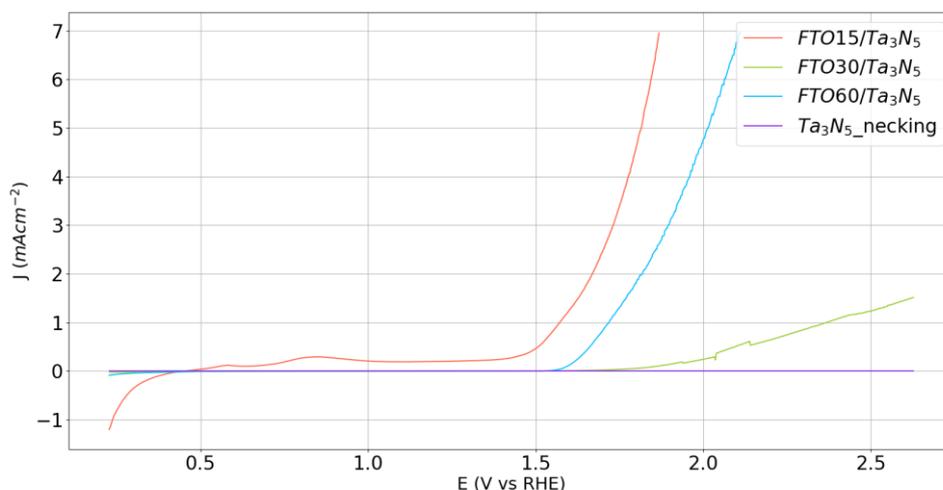


Figura 18 - Gráfico LSV da análise *chop* de amostras com e sem bismuto.

Para uma melhor visualização da resposta das amostras ao LSV, foram realizados ajustes nos eixos X e Y do gráfico. A Figura 19 apresenta os dados relativos à amostra FTO15/ Ta_3N_5 e a Figura 20 às amostras FTO30/ Ta_3N_5 e FTO60/ Ta_3N_5 .

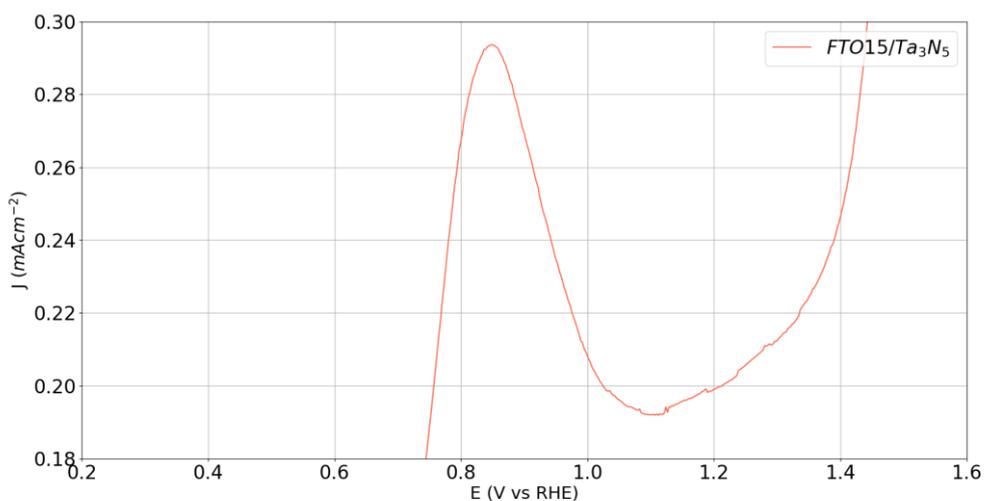


Figura 19 - Gráfico LSV da análise *chop* da amostra FTO15/Ta₃N₅.

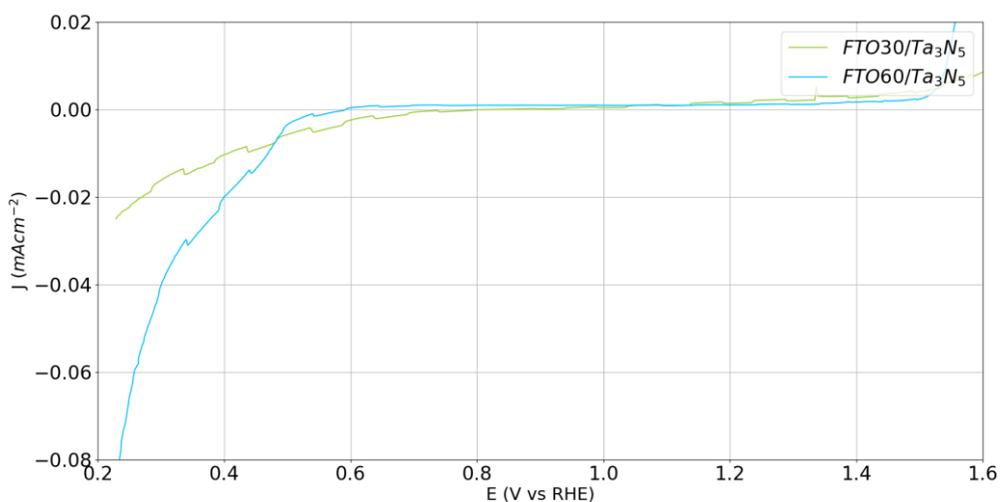


Figura 20 - Gráfico LSV da análise *chop* das amostras FTO30/Ta₃N₅ e FTO60/Ta₃N₅.

A análise dos resultados revela que a amostra FTO15/Ta₃N₅ obteve um desempenho superior. Embora o bismuto tenha possivelmente contribuído positivamente para diminuir a taxa de recombinação, é importante destacar que o excesso desse elemento pode criar uma barreira que dificulta a transferência de carga, bem como desencadear um processo de oxidação para óxido de bismuto, conforme mencionado anteriormente. Portanto, as amostras

FTO30/Ta₃N₅ e FTO60/Ta₃N₅ podem ter sido afetadas negativamente por esse efeito, resultando em um desempenho inferior em comparação com a amostra FTO15/Ta₃N₅. Mais análises acerca da resposta do material em relação à luz visível e em outras faixas de pH podem elucidar melhor o sistema utilizado.

É importante ressaltar que a elevada corrente observada em relação à resposta do material à luz (oscilações no *chop* entre fotocorrente e *dark current*), resultante da provável oxidação do Bi metálico na faixa de pH utilizada, implica em um desafio para a análise da eficiência dos filmes sintetizados, necessitando de outras técnicas para melhor entender os mecanismos eletroquímicos no sistema proposto. Como sugestão para trabalhos futuros, a pesquisa realizada pode ser aprimorada pela utilização de técnicas de análise de materiais como: espectroscopia UV-Vis, com o intuito de melhor descrever o comportamento de absorção das amostras; e, ainda, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), para contemplar a análise da superfície dos filmes obtidos, averiguando a deposição do cocatalisador, por exemplo.

6 Conclusão

A pesquisa proposta visou otimizar o transporte de carga em filmes depositados por eletroforese por meio da manipulação controlada do contato entre partículas durante as deposições e o posterior tratamento térmico. A metodologia envolveu a deposição por *sputtering* de Bi metálico nos substratos de FTO e no pó de Ta₃N₅, com diferentes tempos de deposição, seguida pela deposição eletroforética de Ta₃N₅ para criar diferentes combinações de amostras e avaliar mudanças nas suas propriedades.

Os resultados obtidos na análise morfológica mostraram que o tempo de deposição do filme de bismuto teve impacto na rugosidade do filme obtido. Observou-se uma tendência de aumento na rugosidade com o tempo de deposição, indicando uma distribuição menos homogênea do material em tempos de deposição mais curtos. No entanto, o tempo de deposição prolongado resultou em filmes mais homogêneos e estáveis, sugerindo uma deposição mais uniforme sobre a superfície do substrato para os tempos de 30 e 60 s.

Além disso, as medidas de voltametria de varredura linear (LSV) forneceram informações sobre o comportamento eletroquímico das amostras, destacando os efeitos da presença de bismuto na interação das partículas e na eficiência do material para a geração de carga fotovoltaica. No entanto, o excesso desse cocatalisador pode ter criado uma barreira que dificulta a transferência de carga, impactando negativamente o desempenho das amostras.

Esses achados ressaltam a importância da otimização dos processos de deposição para o desenvolvimento de filmes mais eficientes e estáveis, contribuindo assim para avanços na tecnologia fotovoltaica.

7 Referências

- [1] Hánel, A., Janczarek, M., Lieder, M., & Hupka, J. (2019). Photocatalytic decomposition of air pollutants using electrodeposited photocatalysts on stainless steel. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(3), 1157-1164.
- [2] Chen, X. and Chen, G. (2004). Proper hot filament cvd conditions for fabrication of ti-boron doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(4), B214.
- [3] Fattakhova-Rohlfing, D. (2016). Nanostructured materials for electrochemical applications. *Proceedings of the World Congress on Recent Advances in Nanotechnology*.
- [4] Yang, J., Wang, D., Han, H., & Li, C. (2013). Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, 46(8), 1900–1909.
- [5] Mustafa, H. A. M. and Jameel, D. (2021). Modeling and the main stages of spin coating process: a review. *Journal of Applied Science and Technology Trends*, 2(03), 91-95.
- [6] Laxmidhar Besra, Meilin Liu (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science* 52, 1–61.
- [7] Tang, S., Deng, Y., Zheng, X., Bai, Y., Fang, Y., Dong, Q., ... & Huang, J. (2017). Composition engineering in doctor-blading of perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 7(18).
- [8] Corni, I., Ryan, M. P., & Boccaccini, A. R. (2008). Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7), 1353-1367.
- [9] Li, Y., Park, T., Kim, M., Xie, H., Yi, J., Li, J., ... & Yamauchi, Y. (2020). Electrophoretic deposition of binder-free mof-derived carbon films for high-performance microsupercapacitors. *Chemistry – A European Journal*, 26(45), 10283-10289.

- [10] Dillon, A. D., Mengel, S., & Fafarman, A. T. (2018). Influence of compact, inorganic surface ligands on the electrophoretic deposition of semiconductor nanocrystals at low voltage. *Langmuir*, 34(33), 9598-9605.
- [11] Boccaccini, A. R., Keim, S., Ma, R., Li, Y., & Zhitomirsky, I. (2010). Electrophoretic deposition of biomaterials. *Journal of the Royal Society Interface*, 7(suppl_5).
- [12] Sarkar, P. and Nicholson, P. S. (1996). Electrophoretic deposition (epd): mechanisms, kinetics, and application to ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8), 1987-2002.
- [13] Bandy, J., Zhang, Z., & Cao, G. (2011). Electrophoretic deposition of titanium oxide nanoparticle films for dye-sensitized solar cell applications. *Materials Sciences and Applications*, 02(10), 1427-1431.
- [14] Amrollahi, P., Krasinski, J.S., Vaidyanathan, R., Tayebi, L., Vashae, D. (2015). Electrophoretic Deposition (EPD): Fundamentals and Applications from Nano- to Micro-Scale Structures. In: Aliofkhazraei, M., Makhlof, A. (eds) *Handbook of Nanoelectrochemistry*. Springer, Cham.
- [15] Wu, C., Zhou, C., Chen, Y., Peng, Z., Yang, J., & Zhang, Y. (2021). Simple fabrication of visible light-responsive bi-biobr/bipo4 heterostructure with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 1-14.
- [16] Xu, H., Hu, Y., Huang, D., Lin, Y., Zhao, W., Huang, Y., ... & Tong, Y. (2019). Glucose-induced formation of oxygen vacancy and bi-metal comodified bi5o7br nanotubes for efficient performance photocatalysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(6), 5784-5791.
- [17] Dong, F., Zhao, Z., Sun, Y., Zhang, J., Yan, S., & Wu, Z. (2015). An advanced semimetal-organic bi spheres-g-c3n4 nanohybrid with spr-enhanced visible-light photocatalytic performance for no purification. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12432-12440.
- [18] Guan, M., Xiao, C., Zhang, J., Fan, S., An, R., Cheng, Q., ... & Xie, Y. (2013). Vacancy associates promoting solar-driven photocatalytic activity of ultrathin

bismuth oxychloride nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 135(28), 10411-10417.

[19] Wang, J., Tang, L., Liu, Y., Zhou, Y., Deng, Y., Wang, J., ... & Peng, B. (2016). Plasmonic bi metal deposition and g-c3n4 coating on bi2wo6 microspheres for efficient visible-light photocatalysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 1062-1072.

[20] ABID, N. et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review (2022). *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 300

[21] Shanshan Hu , Wenyuan Li , Harry Finklea , Xingbo Liu, A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells (2020). *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 276, 102102

[22] Helmersson, U., Lättemann, M., Böhlmark, J., Ehiasarian, A. P., & Guðmundsson, J. T. (2006). Ionized physical vapor deposition (ipvd): a review of technology and applications. *Thin Solid Films*, 513(1-2), 1-24.

[23] Brault, P., Thomann, A. L., & Cavarroc, M. (2023). Theory and molecular simulations of plasma sputtering, transport and deposition processes. *The European Physical Journal D*, 77(2).

[24] BENDJERAD, A. et al. Modeling of magnetic properties of iron thin films deposited by rf magnetron sputtering using preisach model. *Serbian Journal of Electrical Engineering*, v. 13, n. 2, p. 229–238, 2016.

[25] Hamed Hajibabaei, Daniel J. Little, Ayush Pandey, Dunwei Wang, Zetian Mi, and Thomas W. Hamann (2019). Direct Deposition of Crystalline Ta₃N₅ Thin Films on FTO for PEC Water Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (17), 15457-15466.

[26] Chan, H. T., Mak, C. S. K., Djurišić, A. B., & Chan, W. K. (2011). Synthesis of ruthenium complex containing conjugated polymers and their applications in dye-sensitized solar cells. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(8), 774-784.

- [27] Chenguang Zhou, Junkang Zhou, Lei Lu, Jiajia Wang, Zhan Shi, Bing Wang, Lang Pei, Shicheng Yan, Yu Zhentao, Zhigang Zou (2018), Surface electric field driven directional charge separation on Ta₃N₅ cuboids enhancing photocatalytic solar energy conversion, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 237 (2018), Pages 742-752, ISSN 0926-3373.
- [28] Trevor J. Davies, Richard G. Compton (2005). The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes: Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 585 (2005) 63–82
- [29] Balaji, R., Renganathan, V., Chen, S., & Singh, V. (2019). Selective and high-performance electrochemical sensor for cadmium ions based on intimate binary spinel CoMn_2O_4 nanostructures. *ChemistrySelect*, 4(45), 13123-13130.
- [30] Xu, W., Tan, C., Wang, A., Hu, S., Deng, L., Boles, S. T., ... & Hu, H. (2023). Interlayer structure and chemistry engineering of mxene-based anode for effective capture of chloride anions in asymmetric capacitive deionization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(12), 16266-16276.
- [31] Fan, E., Zheng, Z., Yang, K., Jiang, S., Li, B., Zhao, D., ... & Zheng, Z. (2023). One-step gas–solid-phase diffusion-induced elemental reaction for bandgap-tunable $\text{CuAgMnBiMn}_2\text{In/CuIn}$ thin film solar cells. *Nano-Micro Letters*, 15(1).
- [32] Zhang, X. L., Wang, X., Yi, X., Ye, J., & Wang, D. (2019). Alkali treatment for enhanced photoelectrochemical water oxidation on hematite photoanode. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(5), 5420-5429.