

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Stevan Brayan Oliveira dos Santos

Investigação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos de SnO₂ dopado com Pb²⁺ e estudo da heteroestrutura TiO₂/Pb_xSn_{1-x}O₂.

Bauru

2021

Stevan Brayan Oliveira dos Santos

Investigação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos de SnO₂ dopado com Pb²⁺ e estudo da heteroestrutura TiO₂/Pb_xSn_{1-x}O₂.

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.

Bauru

2021

dos Santos, Stevan Brayan Oliveira.

Investigação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos de SnO₂ dopado com Pb²⁺ e estudo da heteroestrutura TiO₂/Pb_xSn_{1-x}O₂. / Stevan Brayan Oliveira dos Santos, 2021
106 f.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2021

1. Dióxido de Estanho. 2. Chumbo. 3. Dióxido de Titânio. 4. Heteroestrutura 5. Caracterização óptica. 6. Caracterização elétrica. 7. Fotocondutividade I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE STEVAN BRAYAN OLIVEIRADOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de março do ano de 2021, às 09:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de STEVAN BRAYAN OLIVEIRA DOS SANTOS, intitulada ***Investigação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos de SnO₂ dopado com Pb²⁺ e estudo da heteroestrutura TiO₂/Pb_xSn_{1-x}O₂***. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof.Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências -UNESP/Bauru, Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara, Prof. Dr. NERI ALVES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia/UNESP/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **Aprovado** . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pois quando eu era só uma criança, prometeu que seria na minha vida e, apesar de muitas lutas, Ele tem estado comigo e me trouxe até aqui.

Agradeço aos meus pais, Nilson e Cleonice, que sempre se esforçaram para que eu pudesse seguir o caminho que escolhesse, e sempre estiveram ao meu lado nos momentos difíceis. Agradeço também ao meu irmão João, pelos momentos divertidos que me proporciona sempre.

A minha companheira Chrishinau, por estar ao meu lado todos esses anos, ser meu porto seguro e me dar forças nos dias difíceis, me apoiando e me ajudando de tantas formas que ela nem imagina.

Ao Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi, pela orientação, não só deste trabalho, mas na Iniciação Científica também, compartilhando conhecimento e tendo paciência ao decorrer desses anos.

Aos meus amigos e parceiros de trabalho João Morais, Luiz, Rafael e Saccoman, é uma honra trabalhar com vocês, senhores. Também agradeço aos meus veteranos Miguel, Roberto e Lucas, não só pelos muitos conselhos, ensinamentos e ajuda, mas pela amizade e confiança também. Agradeço a todo o pessoal dos laboratórios que compartilho momentos, conversas, cafés e aprendizados, são muitos para nomear, mas sou grato a todos vocês.

Agradeço a todos os professores que passaram pela minha trajetória e compartilharam um pouco dos seus conhecimentos comigo, em especial aos professores(a) Carlos Frederico de O. Graeff e seus alunos, pelo apoio em várias medidas elétricas; José Humberto Dias da Silva e seus alunos, pela ajuda com as medidas de transmitância e evaporação de contatos; Dayse Iara dos Santos, pela ajuda com as medidas de DRX; Gilbert Bannach, pelas medidas de termogravimetria e análise térmica diferencial.

A FAPESP que permitiu minha Iniciação na Ciência (Processo: 2016/16423-6) e por me conceder a bolsa de mestrado (Processo: 2018/25241-4), e CNPq pelo auxílio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma me ajudaram a trilhar o meu caminho.

DOS SANTOS, S. B. O. **Investigação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos de SnO₂ dopado com Pb²⁺ e estudo da heteroestrutura TiO₂/Pb_xSn_{1-x}O₂**. 2021. 106f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2021.

RESUMO

Este trabalho consistiu na produção de pós e filmes finos de SnO₂ dopado com Pb²⁺, depositados através da técnica *sol-gel-dip-coating*. Para os pós, a caracterização se limitou a análise morfológica e composicional, porém, para os filmes foram realizadas caracterizações morfológicas, estruturais, ópticas, elétricas e eletro-ópticas. A combinação com TiO₂, formando assim uma heteroestrutura, também é analisada, e caracterizada eletricamente. Resultados de EDX e MEV confirmaram a presença de chumbo no material e permitiu estimar a dopagem efetiva do SnO₂, enquanto medidas de TG e DTA não mostraram diminuição de massa ou picos endotérmicos/exotérmicos referentes a formação de PbO e/ou PbO₂. Os resultados indicam que a morfologia dos filmes é definida pela técnica de deposição e não pela dopagem. Medidas de difração de raios-X (DRX) confirmaram a formação de SnO₂ nanocristalino na estrutura do tipo rutilo, não sendo identificados picos referentes a outras estruturas cristalinas, independente da dopagem, sugerindo que a dopagem do SnO₂ com Pb²⁺ dá origem a uma solução sólida. Os filmes finos apresentaram dois comportamentos distintos: o *bandgap* aumenta para dopagens até 1%, associado aqui ao efeito Burnstein-Moss, e diminui para dopagens acima de 1%, chegando ao valor mínimo de 2,89 eV para uma alta dopagem de 25%. Por outro lado, a energia de Urbach diminui para até 1% de dopagem e aumenta consideravelmente para dopagens acima disto, indicando maior desordem e estados *intrabandgap* próximos a banda de valência com o aumento na dopagem, efeito relacionado à localização do íon na matriz de SnO₂. Medidas de IxV mostraram um aumento da resistividade com a dopagem, associado aqui à compensação de carga gerada pelo dopante concomitante com o espalhamento gerado por mudanças estruturais. A energia de ativação para ionização de vacâncias de oxigênio aumenta com a dopagem, até que não é mais observada para dopagens superiores a 1%. Medidas de fotocondutividade e decaimento da corrente fotoexcitada mostram maior taxa de aprisionamento/recombinação de portadores e uma menor energia de captura em 300K, entretanto, com a diminuição da temperatura, os filmes de maiores dopagens apresentaram o efeito de fotocondutividade persistente (PPC). A caracterização elétrica das heteroestruturas mostraram um comportamento típico de diodo para os de maior dopagem. Espera-se que os resultados ópticos e de fotocondutividade obtidos até o momento, para o SnO₂ dopado com Pb²⁺, possam contribuir para a produção de novos dispositivos como células solares e lasers semicondutores, onde o controle do *bandgap* é desejado.

Palavras-chave: SnO₂:Pb, TiO₂, heteroestrutura, caracterização óptica, caracterização elétrica, fotocondutividade.

DOS SANTOS, S. B. O. **Investigation of the structural, optical and electrical properties of thin films of Pb²⁺-doped SnO₂ and study of the TiO₂/Pb_xSn_{1-x}O₂ heterostructure.** 2021. 106f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2021.

ABSTRACT

The research accomplished in this work consisted on the production of SnO₂ samples in the form of powders and thin films, doped with Pb²⁺, and in the combination with TiO₂, forming a heterostructure. Thin films were deposited using the sol-gel-dip-coating technique. For the powders, the characterization was limited to morphological and compositional analysis, however, for the films, morphological, structural, optical, electrical and electro-optical characterizations were performed, in addition to electrical characterizations for heterostructures. Results of EDX and SEM confirmed the presence of lead in the material and allowed to estimate the effective doping of SnO₂. These results indicated that the morphology of the films is defined by the deposition technique and not by the doping. X-ray diffraction (XRD) measurements confirmed the formation of nanocrystalline SnO₂ in the rutile type structure, with no peaks related to other structures being identified, regardless of doping, suggesting that the doping of SnO₂ with Pb²⁺ gives rise to a solid solution. Optical characterizations have shown that for doping up to 4%, the transmittance is around 80-90% and, for doping above this value, the transmittance starts to decrease. The thin films showed two distinct behaviors: for doping up to 1%, the bandgap shows an increase, associated here with the Burstein-Moss effect, and it decreases for doping above 1%, reaching a minimum value of 2.89 eV for a high doping of 25%. On the other hand, Urbach energy decreases up to 1% doping and increases considerably for doping above this, indicating greater disorder and intrabandgap states with energy close to the valence band. These results can be explained considering that for low doping, Pb²⁺ is entering mainly as interstitial and acting as a donor, whereas for greater doping, it enters the matrix mainly substituting Sn⁴⁺, acting as an acceptor. The IxV measurements showed an increase in resistivity with doping, associated here with the charge compensation generated by the dopant along with the increase on electron scattering. The activation energy for ionization of oxygen vacancies increases with doping, until it is no longer observed for doping higher than 1%. Data of photoconductivity and decay of the photoexcited current showed a higher decay rate of carrier trapping/recombination and a lower capture energy at 300K, however, with decreasing temperature, samples with higher doping showed the effect of persistent photoconductivity (PPC). The electrical characterization of the heterostructure showed a typical diode behavior for samples with higher doping. It is expected that results obtained so far for Pb²⁺ doped SnO₂ concerning optical characterization and photoconductivity, may contribute to the production of new devices where control of the bandgap and/or PPC are desired.

Keywords: Pb-doped SnO₂, TiO₂, heterostructure, optical characterization, electrical characterization, photoconductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do <i>bandgap</i> para metais, semicondutores e isolantes à 0 K.....	21
Figura 2 – Exemplos do comportamento resistivo (a) do metal e (b) do semicondutor em função da temperatura.....	22
Figura 3 – Representação da dopagem (a) tipo-n (dopado com antimônio, Sb) e (b) tipo-p (dopado com boro, B) para o silício. Os asteriscos representam elétrons em ligação, os círculos pretos os elétrons não pertencentes a ligação e os círculos brancos são os buracos.....	23
Figura 4 – Representação da cela unitária tetragonal de SnO ₂ (estrutura rutila) fora de escala. O plano (110) está representado em azul claro. O círculo em vermelho destaca o átomo de oxigênio que é removido da superfície quando o material sofre redução, durante o tratamento térmico.....	24
Figura 5 – Representação da distribuição dos elétrons e os níveis de energia (a) numa ligação entre o estanho e o oxigênio e (b) esses elétrons e níveis após a separação. As setas em azul representam os elétrons pertencentes ao estanho enquanto as pretas representam os pertencentes ao oxigênio.....	25
Figura 6 – Representação dos defeitos na matriz de SnO ₂ contribuindo com elétrons que foram ionizados.....	26
Figura 7 - Diagrama de banda de energia esquemático (fora de escala) para o filme de (a) SnO ₂ , (b) TiO ₂ e (c) para a região interfacial da heteroestrutura.....	30
Figura 8 – Processo de formação do Sol. (1) quebra do sal, (2) solvatação, (3) hidrólise e (4) condensação e formação dos colóides.....	33
Figura 9 – Exemplo do processo de gelatinização.....	33
Figura 10 - Estágios da técnica <i>dip-coating</i> : (a) a imersão e (b) emersão ocorrem em sequência; (c) a deposição, (d) drenagem e (e) evaporação ocorrem simultaneamente.....	34
Figura 11 - Fluxograma do esquema utilizado para a deposição dos filmes finos por <i>dip-coating</i>	36
Figura 12 – Representação ilustrativa da câmara da evaporadora.....	37
Figura 13 – Representação das amostras de Pb _x Sn _{1-x} O ₂	37

Figura 14 – Representação da configuração da estrutura híbrida $Pb_xSn_{1-x}O_2 / TiO_2$ depositada.....	38
Figura 15 – Representação do feixe incidindo na amostra. Acima, tem-se um feixe de luz vermelha incidindo sobre a amostra e a intensidade diminuindo é representada pela cor do feixe (aumento da transparência). Abaixo, a mesma situação é exposta de forma mais objetiva, com as variáveis utilizadas nas equações a seguir.....	42
Figura 16 – Transmitância calculada para um filme fino transparente, onde a situação (a) é para $n_2 < n_3$ e (b) para $n_2 > n_3$	43
Figura 17 – Representação dos tipos de transições entre bandas, na situação da esquerda temos uma transição direta, na situação da direita temos a representação de uma transição indireta....	45
Figura 18 – Representação da densidade de estados (a) teórico e (b) de um material cristalino com alta densidade de defeitos.....	46
Figura 19 – Logaritmos do coeficiente de absorção para filmes de SnO_2 tratados em diferentes temperaturas, o <i>Urbach focus</i> é encontrado ao traçar retas e prolongá-las até um ponto onde todas se encontram.....	47
Figura 20 – Representação da transição entre a cauda de Urbach e a banda de condução para um semiconductor tipo-n.....	48
Figura 21 – Representação de estados <i>intragap</i> para um semiconductor degenerado tipo-n.....	50
Figura 22 – Resultado da medida de espectroscopia por energia dispersiva (EDX) para os pós do (a) SnO_2 não dopado, (b) $SnO_2:0,2at\%Pb$, (c) $SnO_2:1at\%Pb$, (d) $SnO_2:5at\%Pb$ e (e) $SnO_2:10at\%Pb$	55
Figura 23 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura para as amostras (a) SnO_2 não dopado, (b) $SnO_2:0,2at\%Pb$, (c) $SnO_2:1at\%Pb$, (d) $SnO_2:5at\%Pb$ e (e) $SnO_2:10at\%Pb$	57
Figura 24 – Medidas de TG, DTG e DTA para o pó de SnO_2 dopado com (a) 1at% de Pb, (b) 3,8at%Pb e (c) 7,4at% Pb.....	59
Figura 25 – Difratoograma dos filmes sobre substrato de sílica.....	61
Figura 26 – Medidas de MEV para as amostras (a) 0,2Pb, (b) 1Pb, (c) 4Pb, (d) 7Pb e (e) 25Pb.....	63

Figura 27 – Medidas de EDX para os filmes 1Pb, 4Pb, 7Pb e 25Pb.....	64
Figura 28 – Gráficos de (a) Transmitância, (b) Refletância, (c) coeficiente de absorção (α) e (d) $\ln\alpha$	65
Figura 29 – <i>Bandgap</i> e energia de Urbach em função da dopagem.....	67
Figura 30 - Representação qualitativa do deslocamento das bandas com a variação da dopagem com (a) Pb^{4+} e (b) Pb^{2+}	69
Figura 31 – Resistividade dos filmes de SnO_2 em função da % de dopagem para (a) diferentes atmosferas e para (b) diferentes temperaturas. Detalhe: ampliação do gráfico para o intervalo de 0 a 3,8at% de dopagem com chumbo.....	70
Figura 32 – (a) gráfico de corrente normalizada (em função do máximo de corrente para cada amostra) em função da temperatura, (b) exemplo do método de cálculo da energia de ativação aplicado na amostra P e (c) energia de ativação para as amostras.....	72
Figura 33 – Medidas de excitação e decaimento da corrente fotoexcitada com laser HeCd em (a) 300 K e (b) 150 K. Decaimento da corrente em (c) 300 K e (d) 150 K.....	75
Figura 34 – Exemplo da obtenção do tempo de relaxação com o auxílio do software Origin9.1 Pró. Os pontos são os dados experimentais, as linhas contínuas e mais finas são as curvas obtidas pelo programa tendo como base a equação 26, nos quadrados os parâmetros de ajuste das equações.....	78
Figura 35 – Medidas de excitação e decaimento da corrente fotoexcitada com LED de InGaN em (a) 300 K e (b) 150 K. Decaimento da corrente em (c) 300 K e (d) 150 K.....	79
Figura 36 – Medida de I_xV para as heteroestruturas. O detalhe na direita inferior é uma aproximação para melhor visualização das heteroestruturas com baixa corrente. O detalhe na esquerda superior é a medida de I_xV para a heteroestrutura H25Pb que apresentou corrente elétrica muito superior.....	82
Figura 37 – Medida de I_xV para a heteroestrutura H4Pb. As setas indicam onde existe o efeito de resistência diferencial negativa.....	83
Figura 38 – Medidas de Voltametria cíclica para as heteroestruturas (a) H0,2Pb, (b) H1Pb, (c) H4Pb, (d) H7Pb e (e) H25Pb. As setas em vermelho indicam o sentido da corrente. Em (f) temos um comportamento típico de um diodo ferroelétrico comutável, adaptado de HONG (2013)	84

Figura 39 – Medida de IxV para as heteroestruturas HP, H1Pb e H7Pb.....	85
Figura 40 – Medidas de Voltametria cíclica para as as heteroestruturas HP, H1Pb e H7Pb...	85
Figura 41 - Corrente em função da tensão para diferentes temperaturas: (a) Sb/Er:F e (b) Sb/Er:Q. As medidas foram tomadas após 10 segundos da aplicação da tensão, a fim de estabilizar os valores antes da coleta dos dados.....	88
Figura 42 – Medida de Voltametria cíclica para a homoestrutura (a) Sb/Er:F e (b) Sb/Er:Q. Em (c) temos a voltametria cíclica para a homoestrutura Sb/Er:Q para uma menor velocidade de varredura.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem atômica e em peso de cada elemento observado para as amostras de pós.....	57
Tabela 2 – Nomenclatura adotada para as amostras de filmes finos.....	60
Tabela 3 - Tamanho dos cristalitos (nm) para cada direção cristalográfica.....	62
Tabela 4 – Espessura, índice de refração, energia de Urbach e <i>bandgap</i> indireto estimados para os filmes.....	67
Tabela 5 – Energia de ativação.....	74
Tabela 6 – E_{Cap} obtido utilizando as equações 23 e 26 para excitação com laser de HeCd.....	78
Tabela 7 - E_{Cap} obtido utilizando as equações 26 para excitação com o LED de InGaN.....	80
Tabela 8 – Ordem de deposição das homoestruturas, temperatura do substrato, número de camadas e temperatura de tratamento térmico intermediário (Ti) e final (Tf).....	87

Lista de Abreviações e Símbolos

- A → área da seção transversal
- B → alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos)
- BC → banda de condução
- BV → banda de valência
- C_1 → constante de proporcionalidade (0,8 para líquidos newtonianos)
- CVD → chemical vapor deposition
- d → espessura do filme
- d_{hkl} → distância entre planos paralelos para que ocorra a difração de raios-X
- DRX → difração de raios-X
- DTA → Análise térmica diferencial
- DTG → Derivada da Análise Termogravimétrica
- E_a → energia de ativação
- E_{cap} → energia de captura
- EDX → espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
- E_g → valor do *bandgap*
- E_0 → energia de Urbach
- E_1 → energia do ponto focal de Urbach
- PPC → fenômeno de fotocondutividade persistente
- g → aceleração da gravidade
- h → constante de Planck
- h_s → espessura da camada formada
- $h\nu$ → energia do fóton
- I → corrente elétrica
- I_A → intensidade da luz absorvida pela amostra
- I_{PPC} → corrente fotoexcitada durante o decaimento
- I_R → intensidade da luz refletida
- I_T → intensidade da luz transmitida
- I_0 → intensidade da luz incidida sobre a amostra
- K → constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas

- k → constante de Boltzman
 K_s → constante de proporcionalidade entre a resistividade e condutividade
 L → distância entre os contatos elétricos
 LED → *light emittion diode* (diodo emissor de luz)
 MEV → microscopia eletrônica de varredura
 $MEV-FEG$ → Microscopia Eletrônica de Alta Resolução
 MFM → metal-ferroelétrico-metal
 m^* → massa efetiva do portador
 n → índice de refração
 N_1 → número de cristalitos por cm
 n_0 → número de portadores atuais
 $n(t)$ → Número de portadores no tempo
 PED → Pulsed-electron-beam deposition
 q → carga do portador
 R → resistência elétrica
 R_e → refletância
 t → tamanho dos cristalitos
 T – temperatura
 T_i → tratamento térmico intermediário
 T_f → tratamento térmico final
 T_r → transmitância
 TG → Análise Termogravimétrica
 V → tensão aplicada
 V_1 → velocidade do substrato durante a imersão e emersão no *dip-coating*
 W → constante que depende da geometria dos contatos e da espessura do filme
 α → coeficiente de absorção
 β → expoente de decaimento
 λ → comprimento de onda da radiação
 λ_{LV} → razão do atrito viscoso para tensão da superfície líquido-vapor
 μ_g → Mobilidade por espalhamento no contorno de grão
 θ → ângulo de Bragg
 ν → frequência da onda da radiação

$\eta \rightarrow$ viscosidade da solução

$\kappa \rightarrow$ Parâmetro para obtenção do índice de refração

$\Phi \rightarrow$ barreira de potencial no contorno de grão

$\tau \rightarrow$ tempo de decaimento característico

$\rho \rightarrow$ resistividade

$\rho_l \rightarrow$ densidade da solução

$\mu_g \rightarrow$ mobilidade por espalhamento no contorno de grão

SUMÁRIO

1 - Apresentação	17
2 - Objetivo.....	19
3 – Introdução.....	20
3.1 - Semicondutores	20
3.2 - Dióxido de estanho – SnO ₂	24
3.2.1 - Dopagem com chumbo (Pb)	27
3.3 – Dióxido de titânio - TiO ₂	28
3.4 - Considerações gerais sobre heteroestruturas	28
3.4.1 - Heteroestrutura Pb _x Sn _{1-x} O ₂ /TiO ₂	29
4 – Metodologia	30
4.1 – Limpeza de substrato	31
4.2 - Preparação das amostras de filmes finos	31
4.2.1 - Preparação das suspensões e do pó de SnO ₂ dopado com chumbo	31
4.2.2 - Preparação da suspensão de TiO ₂	32
4.2.3 - Sol-gel- <i>dip-coating</i>	32
4.2.4 – Evaporação resistiva	36
4.3 – Deposição da heteroestrutura TiO ₂ /Pb _x Sn _{1-x} O ₂	38
5 – Técnicas de Caracterização	38
5.1 - Caracterização Estrutural e Morfológica	38
5.1.1 – Difração de Raios-X	38
5.1.2 – Microscopia eletrônica de Varredura.....	40
5.1.3 – Análise Termogravimétrica e Análise Diferencial Térmica (TG/DTA)	41
5.2 - Caracterização óptica	41
5.2.1 – Espectroscopia de transmitância e refletância.....	41
5.3 - Caracterização elétrica	49
5.3.1 - Medidas de I _x V, I _x T e Voltametria cíclica	49
5.4 – Decaimento da corrente fotoexcitada	51
5.4.1 Modelo de captura de elétrons fotoexcitados.....	52
5.4.2 Modelo de captura de elétrons fotoexcitados - funções exponenciais estendidas	53
6 – Resultados	55
6.1 – Pós de SnO ₂ dopados com chumbo	55
6.2 – Filmes finos de SnO ₂ dopados com chumbo	60
6.2.1 – Propriedades estruturais e morfológicas.....	60
6.2.2 – Propriedades ópticas	64

6.2.3 – Propriedades elétricas.....	69
6.2.4 – Propriedades de fotocondutividade	74
6.3 – Resultados para a Heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$	82
7 - Conclusões	89
7.1 - Produção Científica Durante o Período.....	92
Referências.....	93

1 - Apresentação

Por muitos anos, semicondutores tem sido alvo de estudos pela comunidade científica e, nas últimas décadas, um grupo específico desse material tem despertado o interesse dos pesquisadores, os óxidos semicondutores. Quando na forma de filmes finos, os semicondutores óxidos são transparentes na grande maioria dos casos, o que os tornam cobiçados para aplicação em optoeletrônica, área que tem sido destaque nos últimos anos devido ao grande avanço tecnológico que vivemos. Dentre os semicondutores óxidos, destaca-se dois que tem recebido grande atenção, o dióxido de estanho (SnO_2) e o dióxido de titânio (TiO_2).

Além da transparência, outros fatores que tornam o SnO_2 atraente são sua estabilidade química e propriedades elétricas (WANG et al, 2005; RAY; KARANJAY; DASGUPTA, 1998), sendo esta última fortemente dependente do método de obtenção, podendo a resistividade do SnO_2 variar de 10^{-2} - 10^{-3} $\Omega\cdot\text{cm}$ para filmes crescidos por *Pulsed-electron-beam deposition* (PED) (CHOUDHARY et al, 2004) até 10^2 - 10^3 $\Omega\cdot\text{cm}$ para filmes obtidos por sol gel (BIERWAGEN et al, 2012; NOVINROUZ; SARABADANI; GAROUSI, 2006; RACHEVA e CRITCHLOW, 1997). Além disso, a dopagem deste material também causa mudanças em suas propriedades ópticas e estruturais, levando a melhores resultados em diversos tipos de aplicações, como por exemplo, em sensores de gás (OYABU, 1982; ZOU et al, 2017), supercapacitores (VELMURUGAN et al, 2016), dispositivos optoeletrônicos (SHKIR et al, 2018; PARGOLETTI et al, 2020) e células solares (BAEK et al, 2017).

Neste sentido, a incorporação intencional de impurezas (dopagem) com o intuito de diminuir o *bandgap* do SnO_2 tem sido foco de pesquisas mais recentemente, para assim aumentar a aplicabilidade em células solares e lasers semicondutores. Alguns trabalhos quanto a dopagem de SnO_2 com Pb^{4+} (SARANGI; PRADHAN; SAMAL, 2018; GANOSE e SCANLON, 2016) mostraram que existe uma diminuição do nível de energia da banda de condução com a dopagem, associado a maior estabilidade do orbital 6s do Chumbo quando na matriz, favorecendo estados em energias mais baixas em relação ao nível de vácuo, levando a diminuição do *bandgap* (GANOSE e SCANLON, 2016). Além disso, um aumento da condutividade é esperado devido aos níveis *intragap* próximos a banda de condução ficarem mais próximos desta, sendo necessário uma menor energia para ionização dos defeitos. Entretanto, os estudos publicados se limitam a cálculo de *bandgap* e resistência, sendo necessário mais estudos complementares, incluindo-se a dopagem com Pb^{2+} .

Já o TiO_2 tem como aspectos interessantes, além de sua transparência, a atividade fotocatalítica, associada à uma elevada taxa de recombinação de portadores (RAMOS JÚNIOR, 2018). Este semicondutor óxido também vem sendo muito estudado para aplicações em células solares (TAVAKOLI *et al*, 2018) e sensores de gás (LI *et al*, 2018). É importante salientar, que assim como o SnO_2 , muitas das propriedades do TiO_2 dependem de certa forma do modo de obtenção do filme, além disso, outro fator importante é a estrutura cristalina que ele se encontra, pois o TiO_2 possui várias estruturas cristalinas, sendo as três mais comuns a rutilo, a anatase e a bruquita. A rutilo possui parâmetro de rede mais próximo do SnO_2 , entretanto exige temperaturas mais altas de tratamento térmico para sua obtenção, já a anatase pode ser obtida em menores temperaturas e possui uma boa condutividade elétrica superficial, enquanto a bruquita é mais difícil de se obter, mas é possível através de reações hidrotermais com NaOH em titânia amorfa (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012; REYES-CORONADO *et al*, 2008).

Estudos anteriores mostraram que a estrutura híbrida formada por estes dois materiais trazem melhorias nas propriedades ópticas e elétricas, levando à utilização como sensores de gases (LI *et al*, 2017) e fotocatalizadores (AWA *et al*, 2019), além de que, seus níveis de energia da banda de condução possuem uma leve disparidade, os tornando mais atraentes para extração de elétrons em células solares do que os materiais individuais (QIAN *et al*, 2009; TIWANA *et al*, 2011). Quando estes dois materiais se apresentam na estrutura cristalina rutilo, a diferença nos parâmetros de rede é pequena (CAROTTA *et al*, 2014), o que é importante para a diminuição de tensões interfaciais e redução de defeitos na interface.

Com isso, a ideia deste trabalho consiste em estudar de forma mais aprofundada as propriedades que surgem no SnO_2 ao dopá-lo com Pb^{2+} , através de caracterizações morfológicas, estruturais, ópticas e elétricas. Além disso, estudar a combinação do SnO_2 dopado com Pb^{2+} e do TiO_2 , visando novas propriedades ou melhorias nas já existentes, tornando esta heteroestrutura mais interessante para as aplicações em células solares, transistores, diodos e outras.

2 - Objetivo

Os objetivos deste trabalho compreendem a investigação das propriedades morfológicas, elétricas, ópticas e eletro-ópticas dos filmes finos de SnO₂ dopado com diferentes porcentagens de Pb²⁺, contribuindo para entender de que forma o dopante entra na matriz e os defeitos que surgem com sua inserção, de modo a conhecer a influência do dopante nessas propriedades, e assim apresentando potenciais aplicabilidades para o material.

Também tivemos por objetivo a combinação dos filmes de SnO₂ dopado com Pb²⁺ e TiO₂, formando heteroestruturas, e realizar a investigação das propriedades elétricas dessa heteroestrutura, assim complementando o estudo do SnO₂ dopado com Pb²⁺ e investigando efeitos elétricos que surgem na interface dos materiais, de forma a contribuir para aplicações em dispositivos eletrônicos.

A dopagem de filmes de SnO₂ com Pb²⁺ e a investigação de suas propriedades ópticas e eletro-ópticas mostrou potencial aplicabilidade em engenharia de *bandgap*, enquanto os dispositivos eletrônicos que a heteroestrutura mostrou potencial aplicabilidade envolvem diodos e memórias não voláteis (sendo necessário mais investigações acerca desta última aplicabilidade).

3 – Introdução

3.1 - Semicondutores

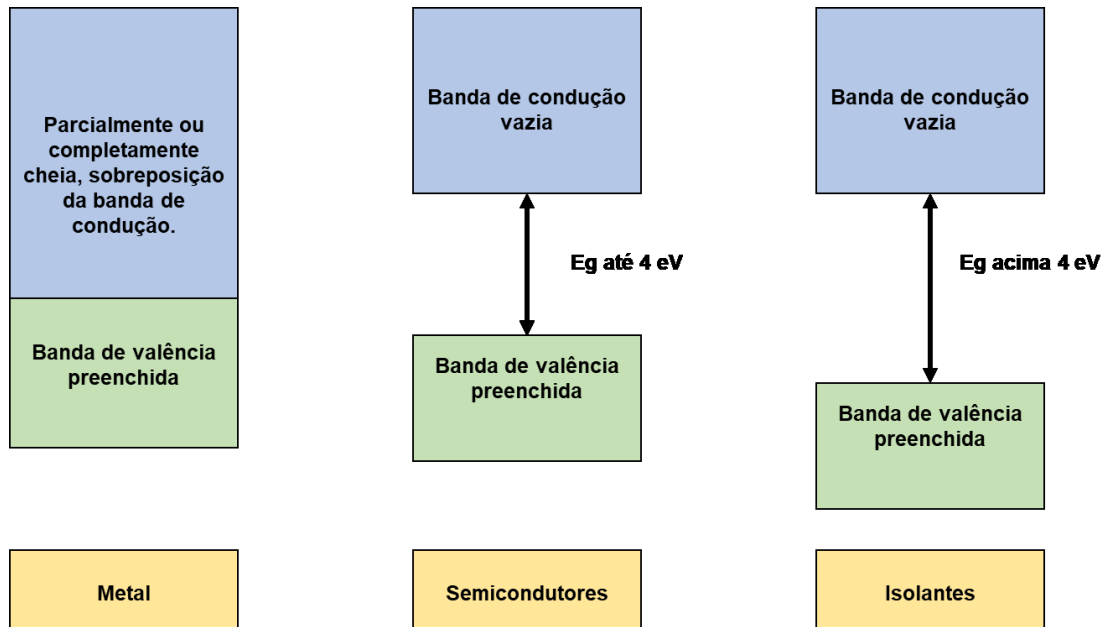
Semicondutores são materiais amplamente utilizados na indústria de dispositivos eletrônicos, devido as suas características intrínsecas e da possibilidade de influenciar nas suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas ao combiná-los com outros materiais ou até mesmo ao gerar e manipular alguns defeitos em sua estrutura (SZE; LI; NG, 2021). Eles são geralmente apresentados como materiais com comportamento intermediário entre o isolante e o metal, do ponto de vista da condutividade elétrica. Uma das características mais importante que define esses materiais é o *bandgap*, que é a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução (ASKELAND *et al.*, 2003).

Em termos de diagrama de bandas, que consiste basicamente nas bandas de níveis de energia no espaço recíproco, temos que para metais, o máximo da banda de valência se sobrepõe ao mínimo da banda de condução, de forma que mesmo a 0K, existem elétrons na banda de condução. Já para semicondutores e isolantes, existe uma região de energia proibida separando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, de forma que a 0K, não existam elétrons na banda de condução. Conforme a temperatura aumenta, a energia térmica faz com que alguns elétrons deixem a banda de valência migrem para a banda de condução, o que é mais provável conforme a diferença de energia entre esses extremos (mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência) seja menor.

De forma simplificada, em isolantes e semicondutores, os elétrons estão fazendo parte de ligações (iônicas e/ou covalentes) ou interagindo com o núcleo positivo do átomo, ficando “presos” em uma determinada região. A ligação química é mais forte nos isolantes que nos semicondutores. Entretanto, é possível fornecer energia térmica suficiente para os semicondutores, de forma a deixar o elétron “livre” ao desassociá-lo da interação com o núcleo ou quebrar a ligação entre átomos. Essa energia necessária seria a energia de *bandgap* (ASKELAND *et al.*, 2003). Uma definição aceita é que semicondutores possuem *bandgap* de até 2 eV e, acima disso, os materiais são considerados isolantes (ASHCROFT e MERMIN, 1976). Por outro lado, ASKELAND *et al.* (2003), consideram esse limite de 4 eV, o que está melhor exemplificado na Figura 1 abaixo. É importante salientar que alguns óxidos metálicos, apesar de possuírem valores de *bandgap* maiores que esta definição, ainda são considerados como semicondutores, sendo conhecidos como “semicondutores de *bandgap* largo”, alguns

exemplos de semicondutores de *bandgap* largos são o SnO₂, TiO₂, GaN e ZnS (TAKAHASHI *et al*, 2007).

Figura 1 – Representação do *bandgap* para metais, semicondutores e isolantes à 0 K.



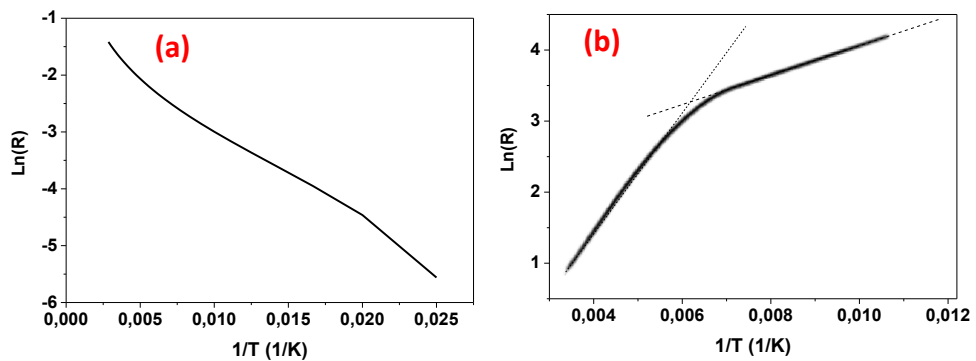
Fonte: Adaptado de (ASKELAND *et al.*, 2003).

Desta forma, a diferença no comportamento elétrico entre isolantes e metais está relacionado com a existência ou não do *bandgap*, e da existência de elétrons na banda de condução, além da ausência de elétrons na banda de valência. Enquanto metais são bons condutores de eletricidade (em temperatura ambiente), isolantes praticamente não permitem a passagem de corrente por eles; já os semicondutores possuem uma condutividade, mesmo quando puros (sem impurezas ou defeitos inseridos de forma proposital), sendo conhecidos como semicondutores intrínsecos. Porém, essa condutividade intrínseca é bem menor que em metais.

De forma geral, em baixas temperaturas, semicondutores possuem uma quantidade menor de portadores que contribuem para a condução elétrica, e conforme a temperatura vai aumentando, a quantidade de portadores e a condutividade também aumentam, diferentemente do metal, que com o aumento da temperatura, tem sua condutividade diminuída (devido à vibração térmica dos átomos, o que aumenta o espalhamento eletrônico e diminui a mobilidade) (ASHCROFT e MERMIN, 1976). É importante salientar, que mesmo que a condutividade do semicondutor aumente com a temperatura, dificilmente irá superar a do metal, isso pois a quantidade de portadores nos metais ainda é muito maior que nos semicondutores. Na Figura 2

temos o comportamento qualitativo típico da resistividade (em termos de $\ln(R)$) em função do inverso da temperatura ($1/T$) para metais e semicondutores, onde para o metal, com o aumento da temperatura (diminuição de $1/T$) temos um aumento de $\ln(R)$, que indica um aumento na resistividade, já para o semicondutor, com o aumento da temperatura temos que $\ln(R)$ diminui, indicando uma diminuição da resistividade (aumento da condutividade).

Figura 2 – Exemplos do comportamento resistivo (a) do metal e (b) do semicondutor em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de (BUTERA e WALDECK, 1997).

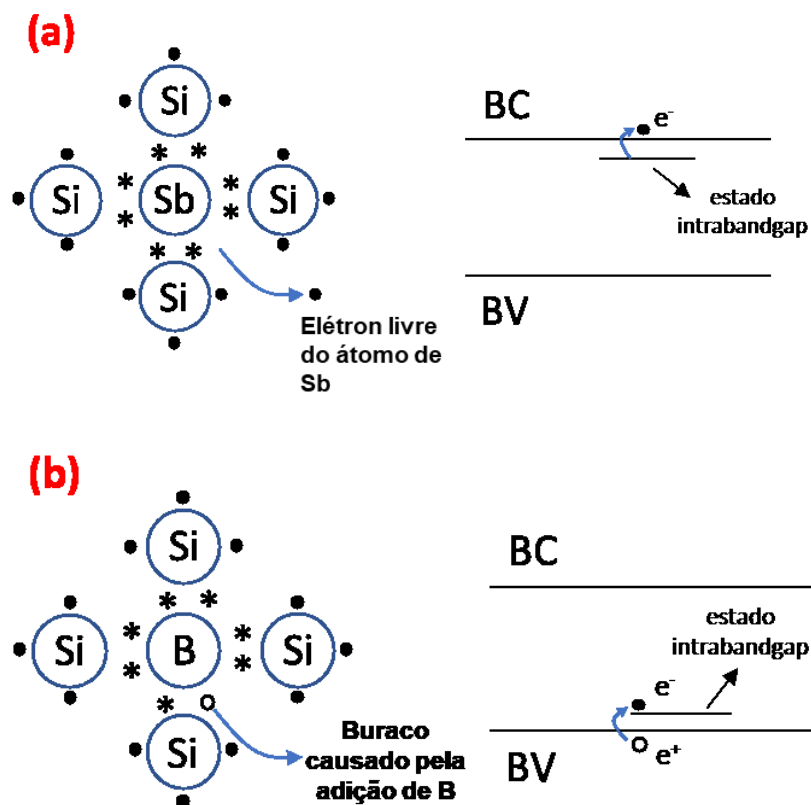
Outro conceito importante relacionado a semicondutores, que será usado nesse trabalho, é o conceito de dopagem, que significa a quantidade de impurezas introduzidas intencionalmente. Semicondutores intrínsecos, como comentado anteriormente, não possuem impurezas que influenciem em suas propriedades, entretanto, é possível inserir de forma proposital certa quantidade de impurezas no material, que induzirá mudanças em suas propriedades, podendo essas mudanças serem de característica óptica, morfológica ou elétrica, sendo chamados de semicondutores extrínsecos (ASKELAND *et al.*, 2003).

É comum fazer a dopagem do material de forma a ter excesso de elétrons livres ou de cargas positivas, conhecido como “buracos”, sendo chamados de semicondutores tipo-n e tipo-p respectivamente (ASKELAND *et al.*, 2003). Em um tipo-n, geralmente temos que o átomo que é inserido na dopagem possui um elétron a mais na camada de valência do que o átomo que ele vai substituir, de forma que ele faça a mesma quantidade de ligações que o átomo que substituirá, e o elétron em excesso fica fracamente ligado ao átomo, sendo necessário uma energia baixa para que ele seja ionizado (Figura 3(a)). Já num tipo-p temos que o átomo inserido possui menos elétrons na camada de valência do que o átomo que irá substituir, de forma a não existir elétrons o suficiente para completar as ligações, criando assim um “buraco” na banda de

valência, que tem que ser preenchida por elétrons de outros lugares da banda, que deixam um “buraco” ao sair, esse processo está melhor representado na Figura 3(b).

Semicondutores tipo-n e tipo-p se tornam melhores condutores em temperatura ambiente do que os semicondutores intrínsecos, pois as impurezas introduzidas são facilmente ionizáveis, ou seja, esses portadores são fracamente ligados, sendo necessária uma baixa energia para ionização da impureza e liberação dos portadores.

Figura 3 – Representação da dopagem (a) tipo-n (dopado com antimônio, Sb) e (b) tipo-p (dopado com boro, B) para o silício. Os asteriscos representam elétrons em ligação, os círculos pretos os elétrons não pertencentes a ligação e os círculos brancos são os buracos.



Fonte: Adaptado de (ASKELAND *et al.*, 2003).

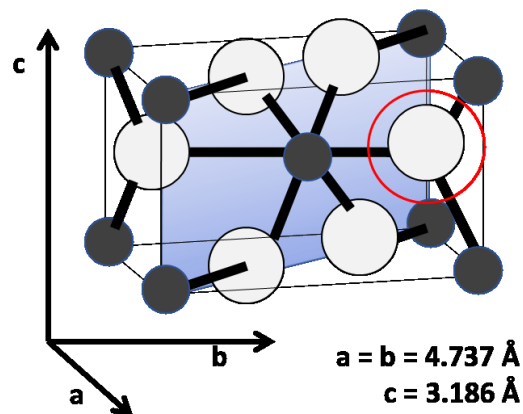
A combinação de semicondutores dopados, tipo-n e tipo-p, dá origem a uma série de fenômenos físicos que os tornam interessantes para a aplicação em eletrônica. A tecnologia atual utiliza-se muito de dispositivos à base de semicondutores, que estão presentes em quase todos os aparelhos eletrônicos, na forma de diodos (DI BARTOLOMEO, 2016), transistores (PETTI *et al.*, 2016) e sensores (DEY e ANANYA, 2018). Também são utilizados em fibras ópticas, células solares, capacitores e muitas outras aplicações (RENAUDIER, 2018;

CAVALLO *et al*, 2017; BISI *et al*, 2016). Desta forma, o estudo e pesquisa relacionados a estes materiais é extremamente importante para o desenvolvimento de tecnologias.

3.2 - Dióxido de estanho – SnO₂

O dióxido de estanho (SnO₂) quando cristalizado na estrutura rutila, sua cela unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio (HSU *et al*, 1995), conforme Figura 4. O SnO₂ é naturalmente do tipo-n e a razão para isto ainda não é bem definida (LUO *et al*, 2006; WANG *et al*, 2014; GU *et al*, 2000; MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990). Entretanto, a explicação mais aceita é que essa característica surge devido a vacâncias de oxigênio e de íons de estanho intersticiais na matriz, que agem como doadores de elétrons (GIRAO, 2018).

Figura 4 – Representação da cela unitária tetragonal de SnO₂ (estrutura rutila) fora de escala. O plano (110) está representado em azul claro. O círculo em vermelho destaca o átomo de oxigênio que é removido da superfície quando o material sofre redução, durante o tratamento térmico.

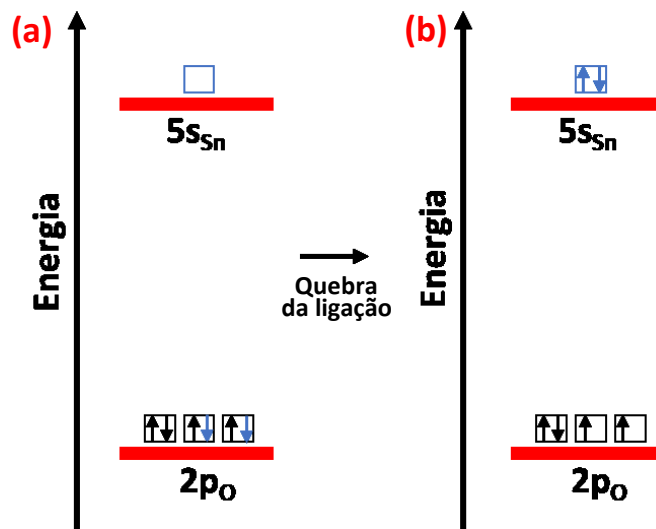


Fonte: Adaptado de (MORAIS, 2003).

A ligação covalente formada entre o estanho e o oxigênio é formada pela interação da camada 5s do estanho e 2p do oxigênio, o elétron pertencente ao estanho passa a preencher a banda 2p do oxigênio (Figura 5(a)), quando os íons de oxigênio saem da matriz, gerando vacâncias, o elétron do estanho que estava preenchendo a banda 2p do oxigênio volta para o nível 5s do estanho (Figura 5(b)), que está localizado num nível de energia mais próximo da banda de condução (FORTUNATO; BARQUINHA; MARTINS, 2012). Esse elétron que

retornou para a camada 5s precisa de uma baixa energia para ionizar e contribuir para a condutividade do material, sendo a energia térmica, em temperaturas ordinárias, suficiente para isso. A Figura 6(a) traz uma representação do que ocorre quando uma vacância de oxigênio é formada, onde os átomos vizinhos se rearranjam de forma a relaxar a matriz (OH et al, 2010).

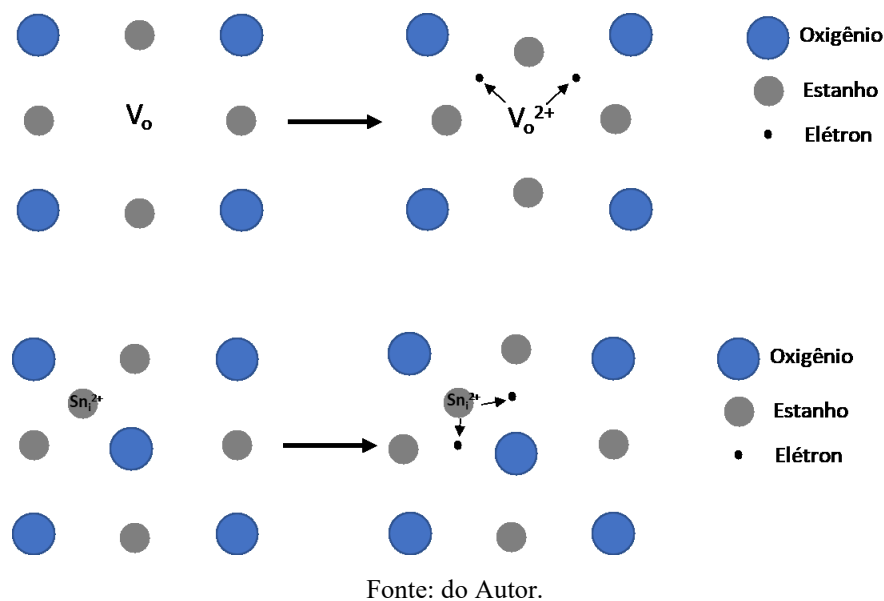
Figura 5 – Representação da distribuição dos elétrons e os níveis de energia (a) numa ligação entre o estanho e o oxigênio e (b) esses elétrons e níveis após a separação. As setas em azul representam os elétrons pertencentes ao estanho enquanto as pretas representam os pertencentes ao oxigênio.



Fonte: Adaptado de (FORTUNATO; BARQUINHA; MARTINS, 2012).

O outro defeito que contribui para o excesso de elétrons do SnO_2 , mesmo na forma não-dopada, são os átomos de estanho intersticiais, isso pois como mencionado anteriormente, o nível de energia da camada 5s do estanho está mais próxima da banda de valência, sendo necessário uma baixa energia para ionização destes elétrons, para que assim eles possam contribuir para a condutividade elétrica. O íon de estanho intersticial acaba contribuindo com os elétrons da última camada de valência, sendo esta situação representada na Figura 6(b). Vale salientar que vacâncias de oxigênio são defeitos mais estáveis que átomos de estanho intersticiais, além de terem uma menor energia de formação, principalmente em atmosferas “pobre” em oxigênio (FORTUNATO; BARQUINHA; MARTINS, 2012), o que faz serem mais presentes no material.

Figura 6 – Representação dos defeitos na matriz de SnO₂ contribuindo com elétrons que foram ionizados.



Os valores de *bandgap* de SnO₂ variam de acordo com o método obtido e o tipo de transição considerada (indireta ou direta), podendo ser encontrado na literatura valores que variam entre 3,6 a 4 eV (TERRIER; CHATELON; ROGER, 1997). Além das características de boa estabilidade química e baixa resistividade (dependendo do método de obtenção) que já foram citadas na seção de apresentação, uma propriedade importante relacionada aos filmes de dióxido de estanho é sua alta transmitância na região do UV-Visível, o que tem atraído interesse na utilização deste material tanto em optoeletrônica, como em células solares, sendo usado como condutor tipo-n (XIONG *et al*, 2018).

Sua condutividade elétrica possui forte dependência da adsorção de gases na superfície, isso pois, o plano (110) (apresentado na Figura 4) que é energeticamente favorável e tende a prevalecer nos filmes cerâmicos de SnO₂ (MORAIS, 2003), quando na superfície e após tratamento térmico, sofre uma redução, e o oxigênio (circulado em vermelho na Figura 4) é removido, mudando de 6 para 4 o número de coordenação do cátion de estanho. Isso leva a um aumento na densidade eletrônica, facilitando as reações com as moléculas de oxigênio ou água, o que torna o material interessante para utilização em dispositivos de sensores de gás (tais como para CO e O₂).

Alguns dos fatores que influenciam na condutividade elétrica do material são o espalhamento eletrônico no contorno de grão, a composição não-estequiométrica e a concentração de átomos intersticiais (RAI *et al*, 2006), além da introdução de dopantes (EREMEEV *et al*, 2004).

As propriedades elétricas do SnO₂ sofrem forte dependência do método de obtenção deste, por isso a rota de síntese escolhida para os filmes finos deve ser feita de forma a otimizar parâmetros fundamentais. Existem vários métodos para deposição de filmes finos de SnO₂, dentre elas podemos citar deposição por laser pulsado (KIM; AUYEUNG; PIQUÉ, 2008), *sputtering* reativo (GUILLÉN e HERRERO, 2019), deposição por vapor químico (LIU; KOEP; LIU, 2005), *spray pyrolyses* (FAUZIA *et al*, 2017). A técnica utilizada neste trabalho é a *sol-gel-dip-coating*, que é uma rota química, relativamente simples quando comparado com técnicas como *sputtering* e CVD (THONGSURIWON; AMORNPITOKSUK; SUWANBOON, 2013), do ponto de vista de instrumental e de custo.

3.2.1 - Dopagem com chumbo (Pb)

Como citado anteriormente, é possível alterar as propriedades elétricas de filmes finos de SnO₂ através da dopagem destes. Dependendo da natureza do dopante, ou seja, se ele possui característica doadora ou aceitadora na matriz, a condutividade elétrica do filme será aumentada ou diminuída, respectivamente. Se a impureza é do tipo aceitadora, existe a compensação de cargas (pois a matriz é naturalmente do tipo-n), elevando a resistividade do material (BUENO, 2013). Entretanto, se a impureza é do tipo doadora, os elétrons em excesso ficam fracamente ligados e podem ser facilmente ionizados, contribuindo para o aumento da condução elétrica (FLORIANO, 2012).

O dopante proposto neste trabalho é o chumbo, que possui dois estados de oxidação: Pb⁴⁺ e Pb²⁺, com raios atômicos 77,5 e 119 pm respectivamente, sendo que o raio iônico do Sn⁴⁺ e Sn²⁺ é aproximadamente 69 pm e 118 pm (SHANNON, 1976). Estudos anteriores quanto a inserção de Pb⁴⁺ na matriz do SnO₂ indicaram uma diminuição no valor do *bandgap* do material, além de um aumento na condutividade (SARANGI; PRADHAN; SAMAL, 2018; GANOSE e SCANLON, 2016).

Ao ser incorporado na matriz na forma Pb²⁺, ele pode agir como aceitador, gerando compensação de carga e abaixando o nível de Fermi, o que, de modo geral, diminui a condutividade. Nesse estado de oxidação, o chumbo pode ser mais facilmente incorporado substituindo íons de estanho intersticiais ou átomos de estanhos da rede próximos a vacâncias de oxigênio (por possuírem menos ligações neste estado). Vale salientar que se o Pb²⁺ entra como impureza intersticial, assim como um íon de Sn²⁺, e pode contribuir com o aumento no número de elétrons facilmente ionizáveis, porém também pode ser uma fonte de espalhamento, diminuindo a mobilidade eletrônica (ISHIGURO *et al*, 1958).

3.3 – Dióxido de titânio - TiO₂

Assim como o SnO₂, o dióxido de Titânio (TiO₂) é um semicondutor óxido com *bandgap* largo de 3 eV na fase rutilo (AMTOUT e LEONELLI, 1995) e de 3,2 a 3,4 eV na fase anatase (TANG *et al*, 1995; SUMITA *et al*, 2002). Sua natureza do tipo-n deriva de um mecanismo similar ao do SnO₂, com origem de vacâncias de oxigênio e átomos de titânio intersticiais (Ti³⁺), quando o oxigênio sai da matriz deixando a vacância, o elétron que fazia a ligação com esse oxigênio retorna para a camada de valência do titânio (3d/4s), sendo facilmente ionizável e podendo contribuir para a condutividade do material (RAMOS JUNIOR, 2018).

A estrutura cristalina anatase é geralmente obtida quando os filmes são formados a temperaturas abaixo de 700°C, e acima disso, começa a ter a transição para a fase rutilo (PEDRINI *et al*, 2020; CAO *et al*, 2009). Entretanto, estudos apontam que a dopagem do TiO₂ com Sn⁴⁺, ou ainda, alterações no pH durante a obtenção do material, podem induzir o aparecimento da fase rutilo para tratamentos térmicos em menores temperaturas (CAROTTA *et al*, 2014; PEDRINI *et al*, 2020). Além disso, a estrutura rutilo pode ser obtida a partir de tratamento térmico das estruturas anatase e bruquita (DENARDI, 2008). De modo geral, as propriedades de TiO₂ dependem do tipo de estrutura cristalina, do tamanho dos cristalitos e também dos métodos de preparo e processamento do material. A transição eletrônica entre bandas de energia é do tipo direta para TiO₂ com estrutura rutilo (BELTRAN *et al*, 2008) e indireta para TiO₂ de estrutura anatase (MIKAMI *et al*, 2000).

Além das aplicações em células solares (CAMPBELL *et al*, 2004), o TiO₂ também tem atraído muito interesse pela sua grande atividade fotocatalítica (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008), e aplicações como sensor de gás (RUIZ *et al*, 2003), além da possibilidade de aplicação em nanoeletrônica, como em transistores e dispositivos de armazenamento de dados (MAJEWSKI; SCHROEDER; GRELL, 2005; BORATTO *et al*, 2017).

3.4 - Considerações gerais sobre heteroestruturas

Uma das características mais interessantes dos semicondutores é o fato de conseguir alterar significativamente suas propriedades elétricas (como número de portadores e condutividade) e ópticas (como *bandgap* e índice de refração) através de algumas mudanças intencionais no material. Elas podem ser modificadas através de alguns processos, como a inserção de impurezas, que já foi tratado anteriormente, ou ainda a combinação com outros

semicondutores, formando assim estruturas híbridas. Essas estruturas híbridas podem possuir propriedades novas, ou melhorias de propriedades já existentes, que não seriam possíveis obter nos materiais isoladamente. Materiais semicondutores diferentes quando combinados de forma a possuir uma interface bem definida entre elas, são chamadas de heterojunções, entretanto, se essa interface não é bem definida temos a formação de uma heteroestrutura.

A física relacionada à formação de heteroestruturas não é simples, pois uma série de fenômenos podem ocorrer na interface dos semicondutores. Quando formamos uma heteroestrutura, existe a tendência de se igualar os níveis de Fermi na interface, o que leva a uma descontinuidade nos perfis das bandas de valência e condução. Essa descontinuidade pode fazer aparecer uma barreira de potencial que dificulta a passagem dos portadores pela interface. Na Figura 7 é apresentado o diagrama de bandas dos filmes isolados e da heteroestrutura.

No caso de uma heteroestrutura em que a interface não é bem definida, a difusão de um material para o outro pode ocorrer, levando a dopagens não intencionais e defeitos na interface, que agem capturando/espalhando portadores, podendo levar a formação de uma região de depleção próxima a interface, aumentando ainda mais a barreira de potencial.

É importante também o fato de que os parâmetros de rede das estruturas cristalinas dos dois semicondutores não possuam grande diferença em seus valores, evitando assim tensões interfaciais, que podem induzir defeitos estruturais ou até mesmo a separação física entre os filmes. Nesta questão, a heteroestrutura formada pelo TiO_2 e SnO_2 se torna interessante devido a esses óxidos possuírem parâmetros de rede bem próximos quando na mesma estrutura cristalina (CAROTTA *et al*, 2014).

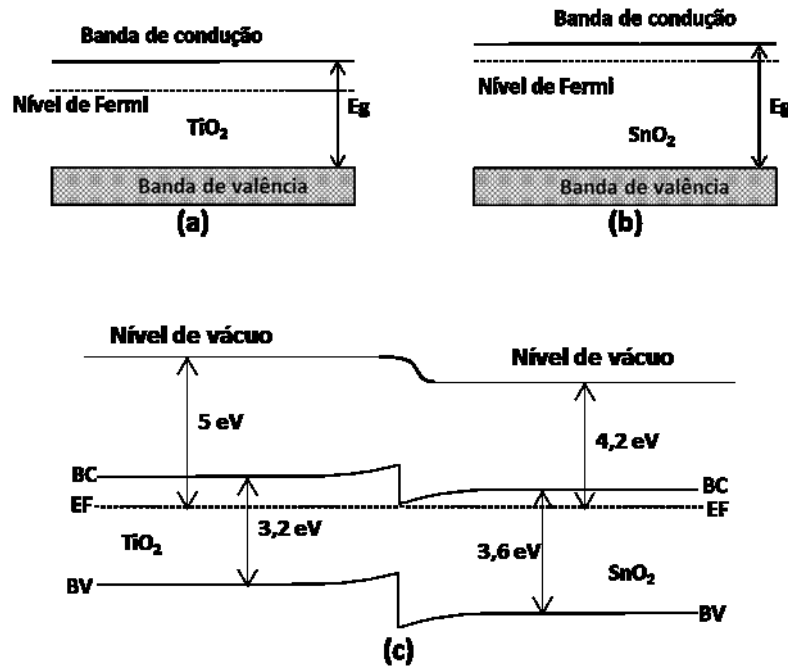
3.4.1 - Heteroestrutura $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2/\text{TiO}_2$

Estudos anteriores mostraram que quando o TiO_2 é dopado com Sn^{4+} , a temperatura necessária para obter a fase rutilo é menor (CAROTTA *et al*, 2014), desta forma, ao formar a heteroestrutura existe a possibilidade de que o TiO_2 na forma rutilo tenha uma menor energia de formação na interface, induzindo o crescimento do filme como um todo nesta estrutura cristalina.

É interessante notar também que os valores de *bandgap* dos dois semicondutores são relativamente próximos, o que contribui para que a descontinuidade nas bandas que surge na formação da heteroestrutura não seja grande e, como consequência, a barreira de potencial que surge na interface seja pequena. A Figura 7 apresenta um diagrama de bandas esperado para a heteroestrutura dos dois materiais puros na estrutura rutilo. Os valores de função trabalho

(distância entre o nível de vácuo e nível de Fermi) utilizado no exemplo foi de 5eV para o TiO_2 (SETVIN *et al*, 2017; MARQUES e JASIENIAK, 2017) e 4,2 eV para o SnO_2 (LIU *et al*, 2013).

Figura 7 - Diagrama de banda de energia esquemático (fora de escala) para o filme de (a) SnO_2 , (b) TiO_2 e (c) para a região interfacial da heteroestrutura.



Fonte: Adaptado de (RAMOS; BORATTO; SCALVI, 2018)

A inserção do chumbo na matriz de SnO_2 , conforme reportado na literatura (SARANGI; PRADHAN; SAMAL, 2018; GANOSE e SCANLON, 2016), leva a um abaixamento (redução) do *bandgap*, deixando mais próximos os valores dos dois semicondutores, diminuindo ainda mais a descontinuidade nas bandas e a barreira de potencial interfacial. Além disso, por se tratar de uma heteroestrutura, pode haver a difusão de Pb entre os filmes.

4 – Metodologia

Nesta seção é apresentado o processo para obtenção dos sol-géis dos materiais óxidos, limpeza dos substratos, deposição dos filmes finos por *dip-coating* e dos contatos elétricos através de evaporação resistiva. Também são descritos os métodos utilizados para caracterizar as amostras, além de informações sobre os equipamentos utilizados.

4.1 – Limpeza de substrato

Os substratos utilizados no trabalho foram de sílica e vidro soda-lime. Antes da utilização desses substratos, é necessário submetê-los a um processo de limpeza para retirar quaisquer impurezas presentes na superfície destes. Desta forma, a limpeza foi feita deixando-os em uma solução composta de 90% água deionizada e 10% detergente (EXTRAM MA NEUTRO da MERCK) por 24 horas. Em seguida, foi feita uma solução de 70% de ácido clorídrico e 30% de peróxido de hidrogênio, onde os substratos foram mergulhados e deixados em descanso por meia hora. Para finalizar o processo de limpeza, os substratos foram retirados e lavados com água deionizada e finalmente mergulhados em álcool isopropílico e secos utilizando um soprador serigráfico da STEINEL modelo HL500.

4.2 - Preparação das amostras de filmes finos

Os filmes finos tanto de SnO₂ quanto de TiO₂, foram depositados pela técnica sol-gel via *dip-coating*, enquanto os contatos elétricos foram depositados por evaporação resistiva.

4.2.1 - Preparação das suspensões e do pó de SnO₂ dopado com chumbo

A suspensão coloidal de SnO₂ não dopado foi produzida diluindo-se SnCl₄.5H₂O em água deionizada de forma a ficar concentrada em 0,2 molar. Para realização da dopagem com Pb, foi adicionado a quantidade de PbCl₂ na solução até obter a concentração de chumbo desejada. Em seguida, mantendo-se a solução sob agitação magnética, adicionou-se hidróxido de amônia (NH₄OH) até elevar o pH da mistura a 9, promovendo assim um aumento na velocidade da hidrólise.

Para a dopagens acima de 5% de chumbo, o PbCl₂ foi primeiramente diluído em ácido nítrico, isso pois a concentração de PbCl₂ necessária para maiores dopagens estava acima do limite de saturação em água, sendo necessário primeiro diluí-lo em ácido e em seguida, esta solução foi misturada com a solução de SnCl₄.5H₂O e água, não sendo inserido hidróxido de amônia nessa solução.

As dispersões obtidas foram colocadas em membranas semipermeáveis de celulose e então submetidas à diálise em água deionizada (trocada periodicamente) por aproximadamente 10 dias, para eliminação dos íons Cl⁻, F⁻ e NH₄⁺. Ao final do processo, a solução apresentou coloração levemente esbranquiçada e pH neutro. Para facilitar o processo de adsorção do filme

ao substrato, 0,2% em volume de surfactante Triton-X foi adicionado a todas as soluções. Parte da solução foi separada e concentrada eliminando-se 50% (em volume) do solvente através do aquecimento desta a 80°C, a outra parte deixou-se evaporar até obter a formação de pó, que em seguida foi triturado e sofreu um tratamento térmico a 800°C por 90 minutos em atmosfera ambiente.

4.2.2 - Preparação da suspensão de TiO₂

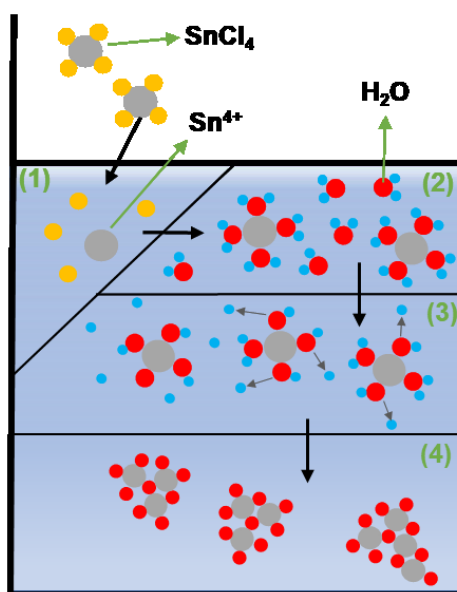
A suspensão coloidal de TiO₂ foi obtida através do método descrito por DOCAMPO (2013), utilizando um alcóxido metálico. Primeiramente, 369 µl de isopropóxido de titânio foi diluído em 2,53 ml de álcool isopropílico (0,46 Molar). Em seguida, 35 µl de HCl (na concentração de 2 Molar) foi adicionado à solução, durante todo o procedimento a solução estava sob agitação magnética. Em seguida a solução foi filtrada com um filtro PTFE com poros de 0.2 µm e adicionado 5 ml de álcool isopropílico nesta, ficando pronta para a utilização na deposição dos filmes.

4.2.3 - Sol-gel-*dip-coating*

O processo de deposição utilizado neste trabalho é chamado de sol-gel-*dip-coating*, que consiste em fazer a imersão e a emersão (*dip-coating*) do substrato em uma solução (sol-gel) com uma velocidade controlada (SCHNELLER et al, 2013; RIZZATO et al, 1999).

Dois dos principais métodos para obtenção do sol-gel de materiais inorgânicos são por: soluções aquosas de sais inorgânicos (M-Cl_x) e por alcóxidos metálicos ([M(OR)_z]_n) dissolvidos em solventes orgânicos (HODES, 2002). Para sais inorgânicos temos que, quando colocados em água, primeiro ocorre a dissociação do sal (1), depois ocorre a solvatação (2), processo em que as moléculas de água começam a se agregar ao redor do átomo devido a carga desta, formando uma “casca” com o metal no centro e a água ao redor. Em seguida inicia-se a hidrólise, processo em que o hidrogênio perde o elétron para o metal, formando H⁺ (3). Então é feita a condensação, processo em que os átomos de hidrogênios saem das ligações formando os óxidos e as partículas coloidais (conhecido também como oxolação) (4). Esta etapa pode ser catalisada por bases e ácidos, de modo que a oxolação é fortemente dependente do pH (HODES, 2002; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Todo esse processo está melhor representado na Figura 8.

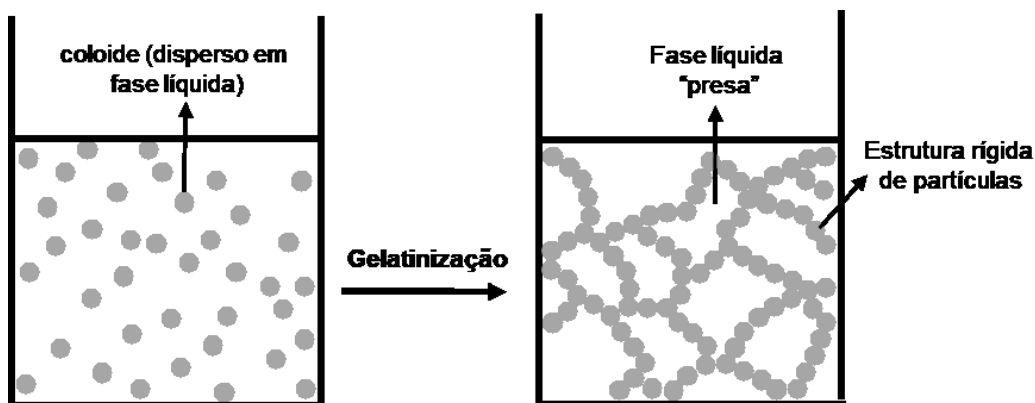
Figura 8 – Processo de formação do Sol. (1) quebra do sal, (2) solvatação, (3) hidrólise e (4) condensação e formação dos colóides.



Fonte: do autor.

O sol-gel é formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (entre 1 e 100 nm), com a fase líquida “presa” dentro dos interstícios da estrutura. Para uma dispersão de partículas coloidais dá-se o nome de “sol”, enquanto a agregação destas até formar uma estrutura rígida de partículas dá-se o nome de “gel” (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Este processo está exemplificado na Figura 9 abaixo.

Figura 9 – Exemplo do processo de gelatinização

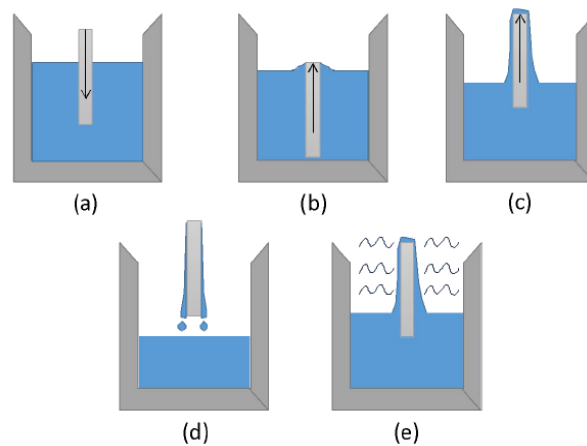


Fonte: do autor.

O *dip-coating* (revestimento por mergulho ou imersão) é uma técnica que consiste em fazer a imersão do substrato na solução, e ao retirar o substrato, existe a formação de uma

camada de filme. Conforme o substrato é retirado, inicia-se a evaporação do solvente em uma determinada taxa, formando-se uma fina camada de gel composta pelas partículas coloidais e, com o decorrer do tempo, ocorre a secagem e a formação da camada sólida. Desta forma, Scriven (BRINKER e SCHERER, 2013) dividiu o processo em cinco estágios: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação; esses processos estão apresentados de forma simplificada na Figura 10. Geralmente, todo esse processo é feito mantendo a solução e o substrato em temperatura ambiente.

Figura 10 - Estágios da técnica *dip-coating*: (a) a imersão e (b) emersão ocorrem em sequência; (c) a deposição, (d) drenagem e (e) evaporação ocorrem simultaneamente.



Fonte: adaptado de BRINKER e SCHERER (2013).

Durante o processo de deposição um conjunto de 6 forças estão presentes, sendo elas:

- 1) Força da gravidade;
- 2) Força inercial na camada limite do líquido na região de deposição;
- 3) Força de atrito viscoso entre o líquido e o substrato em movimento;
- 4) Força resultante da tensão de superfície devido ao menisco côncavo;
- 5) Gradiente de tensão superficial;
- 6) Força de adesão.

Esses fatores, em combinação com a velocidade do substrato durante a imersão e emersão (V_1) e a viscosidade da solução (η) definem a espessura (h_s) da camada formada. Se considerada a velocidade e a viscosidade alta o suficiente para diminuir a curvatura do menisco, a espessura da camada pode ser dada por (BRINKER e SCHERER, 2013):

$$h_s = C_1 \left(\frac{\eta V_l}{\rho_l g} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Onde C_1 é a constante de proporcionalidade (assumida como 0,8 para líquidos newtonianos) (MORAIS, 2003), ρ_l é a densidade da solução e g a gravidade.

Para velocidade e viscosidade baixas, a espessura pode ser estimada pela equação 2 derivada por Landau e Levich (BRINKER e SCHERER, 2013):

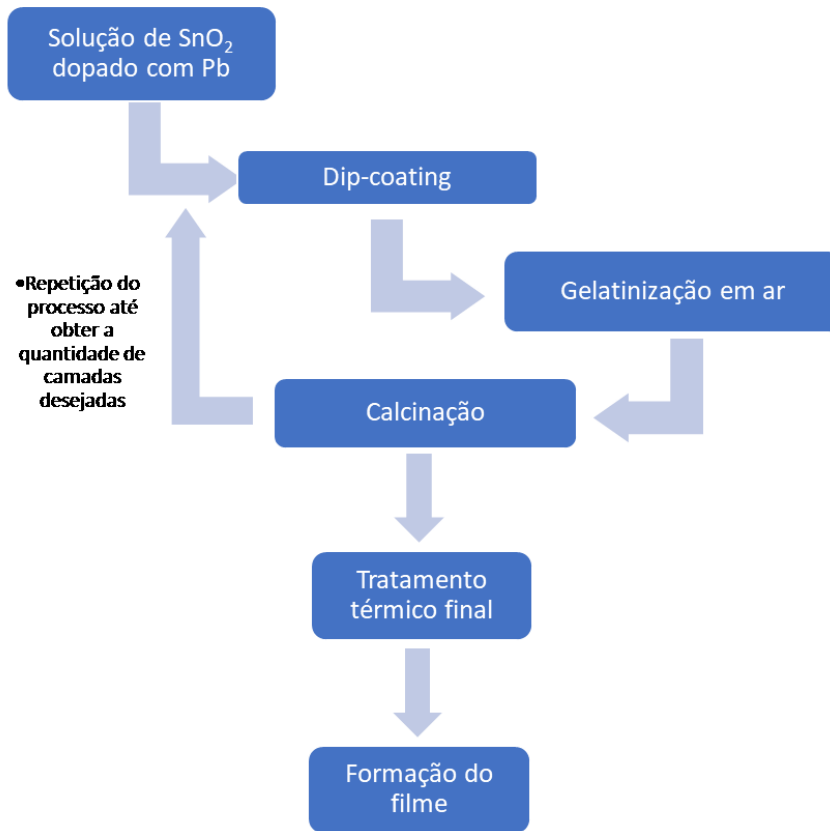
$$h_s = 0,94(\eta V)^{2/3} \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (2)$$

Onde λ_{LV} é a razão do atrito viscoso para tensão da superfície líquido-vapor.

Neste trabalho a velocidade de imersão/emersão foi padronizada em 10 cm/min, sendo essa velocidade controlada com o auxílio do controlador MQCTL200-MP que está acoplado a um deslocador programável MQBS1/3020 da Microquímica.

Foram depositadas 10 camadas sobre substrato de sílica, sendo que após cada camada, a amostra foi gelatinizada em ar atmosférico por 10 minutos e depois calcinada a 250°C por 10 minutos em um forno EDGON 3P. Este tratamento é chamado de tratamento térmico intermediário. O processo é repetido até obter o total de camadas desejada, em seguida é feito um tratamento térmico final em 800°C para as amostras, a uma taxa de aumento de temperatura de 3°C por minuto, e depois por 90 minutos na temperatura final, em atmosfera ambiente. Todo este processo está representado no fluxograma da Figura 11. É importante salientar que uma fita *kapton tape* é posicionada na parte de trás do substrato, a fim de formar filme somente em um lado durante a deposição e, ao final da deposição, a fita é retirada.

Figura 11 - Fluxograma do esquema utilizado para a deposição dos filmes finos por *dip-coating*.



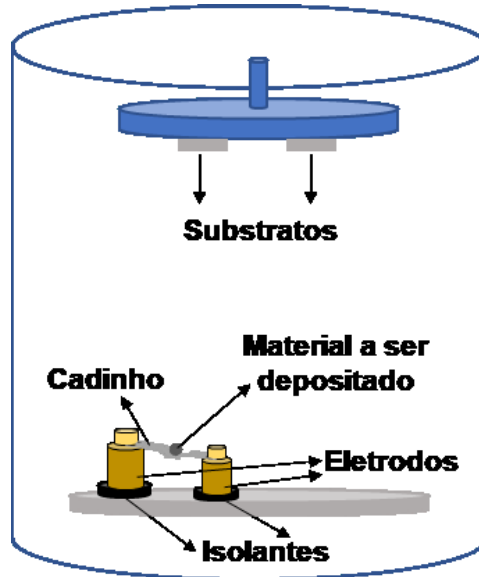
Fonte: Adaptado de (Bueno, 2013).

4.2.4 – Evaporação resistiva

Para realizar caracterização elétrica dos filmes foi necessário a deposição de contatos metálicos sobre a superfície destes, sendo utilizado para tal a técnica de evaporação resistiva. O processo de evaporação resistiva consiste na evaporação do material em vácuo (SMITH, 1995), em uma câmara onde o material a ser evaporado (alumínio no nosso caso) é acomodado em um cadinho metálico (foi utilizado molibdênio), sendo em seguida aplicada uma corrente elétrica que passa por um transformador, para assim atingir correntes de alta magnitude, desta forma o cadinho é aquecido através de efeito Joule, fazendo assim com que o material dentro dele evapore e se condense sobre o substrato, formando o filme (ELSHABINIRIAD e BARLOW, 1998; SMITH, 1995; FREUND e SURESH, 2003). É importante salientar que o transporte do material é feito na fase vapor, sem sofrer muitas colisões devido à baixa pressão do sistema, gerando contatos de boa qualidade e pureza (SMITH, 1995; ELSHABINI-RIA e

BARLOW, 1998). Uma representação da câmara de evaporação do equipamento se encontra na Figura 12 abaixo.

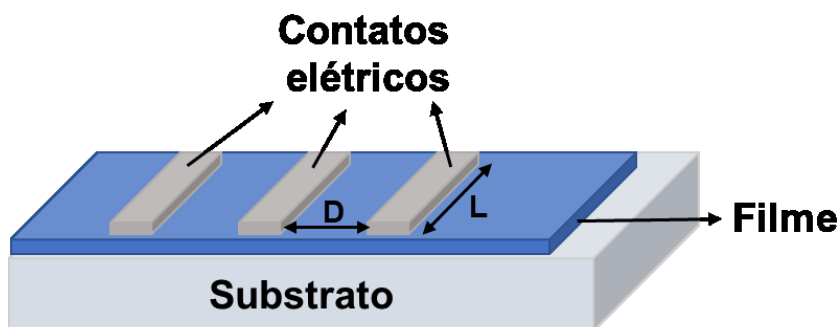
Figura 12 – Representação ilustrativa da câmara da evaporadora.



Fonte: do Autor.

Para padronizar o tamanho e distância entre os contatos elétricos, uma máscara (chapa metálica com corte no formato do contato elétrico desejado) foi utilizada. Assim, a máscara é posicionada sobre o substrato/filme, de forma que ocorrerá deposição de metal no formato desejado. A Figura 13 apresenta uma representação dos contatos elétricos depositados sobre os filmes de $Pb_xSn_{1-x}O_2$.

Figura 13 – Representação das amostras de $Pb_xSn_{1-x}O_2$.

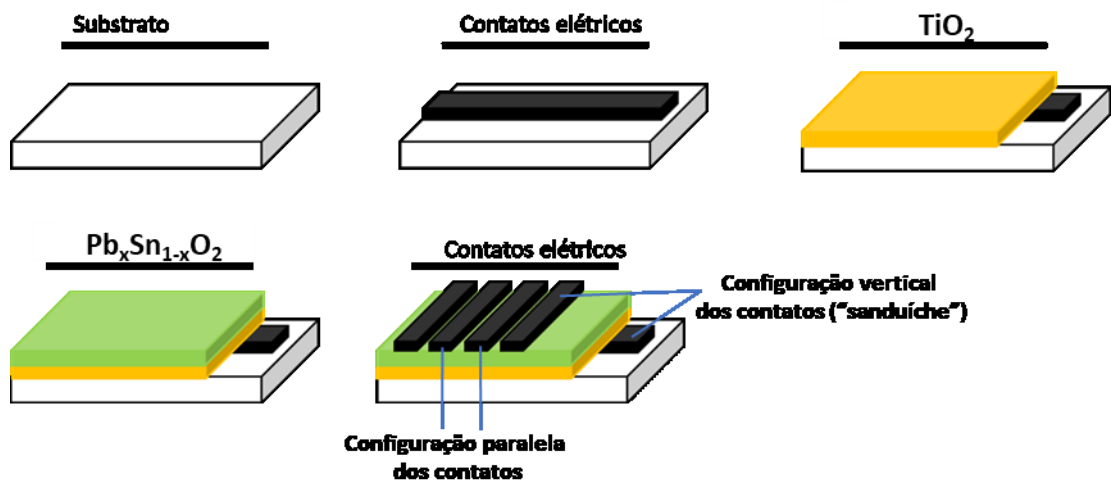


Fonte: do Autor.

4.3 – Deposição da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$

Para deposição das heteroestruturas, primeiramente foram depositados contatos elétricos de alumínio sobre os substratos de vidro soda-lime, em seguida foram depositadas por *dip-coating*, 10 camadas de TiO_2 e 10 camadas de $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, respectivamente, com tratamento térmico intermediário de 250°C por 10 min e tratamento térmico final em 520°C por 1 hora após o final da deposição de todas as camadas. Para finalizar, foram depositados contatos elétricos de índio sobre o filme de $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$. A Figura 14 apresenta uma representação da montagem do dispositivo. Os contatos foram depositados de forma a permitirem medidas elétricas tanto na configuração vertical (chamada de “sanduíche”) quanto na configuração paralela (sobre o filme de $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$), sendo esta última similar à mostrada na Figura 13.

Figura 14 – Representação da configuração da estrutura híbrida $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2/\text{TiO}_2$ depositada.



Fonte: do Autor.

5 – Técnicas de Caracterização

5.1 - Caracterização Estrutural e Morfológica

5.1.1 – Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma medida utilizada para coletar informações sobre a estrutura cristalina do material, que utiliza a interferência construtiva que ocorre quando os raios-X atingem planos cristalográficos em ângulos específicos. Os raios-X são ondas eletromagnéticas em que o comprimento de onda varia entre $0,5$ e $2,5 \text{ \AA}$ (CULLITY e STOCK,

2001; LIFSHIN, 1999), e por possuir dimensão na ordem atômica, ao interagir com materiais, pode sofrer difração sobre algumas situações específicas e assim, pode-se ter ideia sobre a estrutura do material. O feixe de raios-X é gerado no equipamento ao acelerar um feixe de elétrons de alta energia através da aplicação de uma diferença de potencial, o qual é freado ao atingir um alvo, causando a emissão de uma radiação eletromagnética de espectro contínuo (EISBERG e RESNICK, 1979), com picos específicos que são característicos do material do alvo atingido.

A condição para que o fenômeno de interferência construtiva aconteça é que os planos atingidos pelas ondas sejam paralelos, separados por uma distância d_{hkl} . Desta forma, temos que a diferença na distância percorrida por dois feixes da onda é $2d_{hkl}\sin\theta$, e para que a interferência construtiva ocorra, essa distância tem que ser múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, ou seja, $n\lambda$. Este fenômeno é chamado de difração de raios-X e é descrito pela lei de Bragg, apresentado a seguir:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3)$$

Onde n é um número inteiro positivo ($n=1, 2, 3 \dots$), θ é o ângulo de Bragg (metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original), λ é o comprimento de onda dos raios-X e d_{hkl} é o espaçamento entre os planos que causam interferência construtiva (hkl são os índices de Miller).

Com isso, tendo a informação de λ , é possível identificar os planos que causam a difração e o espaçamento entre planos através da medida de DRX. Através da difração de raios-X, também é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos, utilizando a equação de Scherrer (HOLZSWARTH e GIBSON, 2011), desde que os cristais tenham dimensões de até aproximadamente $0,1\mu\text{m}$.

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (4)$$

Onde t é o tamanho do cristalito, B é o alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos), K é a constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas (foi utilizado 0,9 pois considerou-se que o cristalito possui um formato esférico) (SMILGIES, 2009) e λ é o comprimento de onda dos raios X ($1,5405 \text{ \AA}$

– radiação K_{α} do Cu). Vale salientar que neste trabalho não foi considerado o alargamento instrumental para obtenção de B, desta forma os valores de tamanho de cristalitos são apenas uma estimativa que dão uma ideia da ordem de grandeza destes.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X utilizando um difratômetro Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC equipado com uma fonte de radiação de Cu ($K_{\alpha}= 1,5405\text{Å}$), e um filtro de Ni para atenuação da radiação referente à linha K_{β} . Os dados não foram submetidos a tratamentos como suavização ou atenuação, somente foram analisados com o auxílio do software Match da empresa Crystal Impact.

5.1.2 – Microscopia eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização utilizada para estudar a superfície de uma amostra. Além disso, por meio do MEV, também é feita a Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX), que fornece informações sobre a composição da amostra.

De forma sucinta, o MEV consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra e fazer uma varredura nesta, sendo que uma parte dos elétrons podem sofrer uma colisão inelástica com elétrons ligados a amostra e assim, ejetar esses elétrons, chamados de elétrons secundários retroespalhados. Durante a medida, variações na intensidade dos elétrons secundários são coletadas e mostrados à uma mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos e então a imagem é formada (CLARKE e EBERHARDT, 2002).

Já a medida de EDX consiste em detectar e analisar as ondas de raios-X característicos emitidos pelos elementos do material estudado. O feixe eletrônico incidido sobre a amostra possui energia suficiente para ionizar níveis de energia localizados mais próximos do núcleo do átomo, excitando os elétrons para uma camada mais externa. Quando o elétron retorna para a camada original, a diferença de energia entre as camadas é emitida, gerando um fóton, sendo essa diferença de energia bem específica para cada elemento. Durante a medida, o número de fótons e suas energias são medidos em um espectrômetro dispersivo de energia. Como a energia é específica para cada elemento, é possível com a análise de EDX estudar de forma qualitativa a composição da amostra (GOLDSTEIN, 2003).

Medidas de EDX e MEV para os pós foram realizadas utilizando um equipamento de microscopia eletrônica de varredura: modelo LS15 da Carl Zeiss (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – Faculdade de Ciências, Bauru), enquanto para os filmes foi realizada microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MEV-FEG) no Laboratório de Microscopia

Avançada (Instituto de Química, Araraquara). Com essas medidas, foi possível observar se os elementos químicos desejados não haviam se perdido durante a diálise e ter uma estimativa do tamanho das partículas para o pó.

5.1.3 – Análise Termogravimétrica e Análise Diferencial Térmica (TG/DTA)

A Análise Termogravimétrica (TGA ou TG), consiste em medir a variação da massa de uma amostra quando submetida a variações de temperatura, podendo também ser medido a variação da massa em função do tempo para uma determinada temperatura (geralmente possui uma linearidade com o tempo) (BROWN, 2004). Com a análise termogravimétrica é possível observar se estão ocorrendo processos químicos ou físicos durante o aquecimento das amostras, como reações de oxidação, decomposição ou ainda evaporação de algum composto.

Já a análise térmica diferencial é utilizada para observar mudanças de fase ou instabilidade da amostra (DENARI e CAVALHEIRO, 2012), pois geralmente estes efeitos liberam ou absorvem calor, mudando a temperatura da amostra. A análise consiste em medir a diferença de temperatura entre um referencial termicamente inerte e a amostra (submetidos ao mesmo processo de aquecimento). A medida apresenta picos em situações de reações endotérmicas (que absorvem calor) ou exotérmicas (que liberam calor), e com isso é possível saber quando está acontecendo um processo de vaporização, absorção, fusão, oxidação, adsorção, etc (SKOOG; HOLLER; CROUNCH, 2009). As medidas foram feitas em um TG-DTA simultâneo modelo STA 499 F3 da Netzsch. Foi utilizado em torno de 20 mg de pó (sem tratamento térmico preliminar) em cadinhos de α -alumina de 200 μ L. As análises foram feitas no intervalo de temperatura de 30°C até 850 °C com razão de aquecimento de 10° C/min e fluxo de ar seco de 70 mL/min em uma termobalança Netzsch modelo STA 409.

5.2 - Caracterização óptica

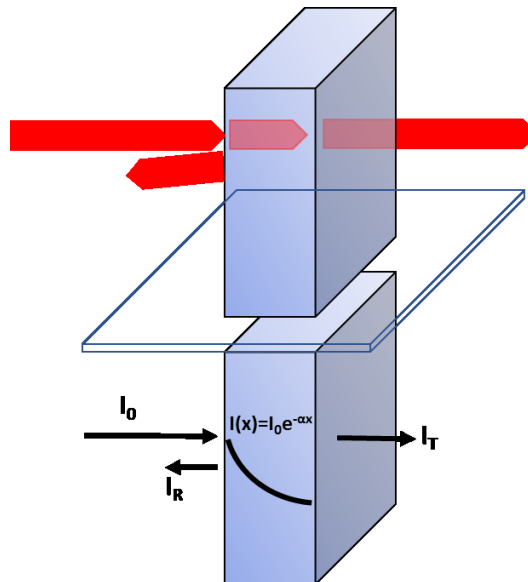
5.2.1 – Espectroscopia de transmitância e refletância

Um das propriedades mais interessantes do SnO₂ é sua alta transparência na região do Visível e Infravermelho-próximo. Existem várias formas de avaliar essa propriedade, como o uso da espectroscopia na região de interesse, realizando medidas de transmitância e refletância.

Além de informações sobre a transparência das amostras, outras informações podem ser obtidas através dessas medidas, como o *bandgap* e energia de Urbach (*Urbach energy*).

A medida consiste em incidir perpendicularmente sobre uma amostra um feixe de onda eletromagnética, que ao interagir com esta pode refletir, transmitir ou ser absorvido. Todos esses processos podem acontecer simultaneamente, de forma que a intensidade da luz incidida sobre a amostra (I_0) é igual a soma das intensidades refletida (I_R), absorvida (I_A) e transmitida (I_T). A Figura 15 traz uma representação dessa situação descrita.

Figura 15 – Representação do feixe incidindo na amostra. Acima, tem-se um feixe de luz vermelha incidindo sobre a amostra e a intensidade diminuindo é representada pela cor do feixe (aumento da transparência). Abaixo, a mesma situação é exposta de forma mais objetiva, com as variáveis utilizadas nas equações a seguir.



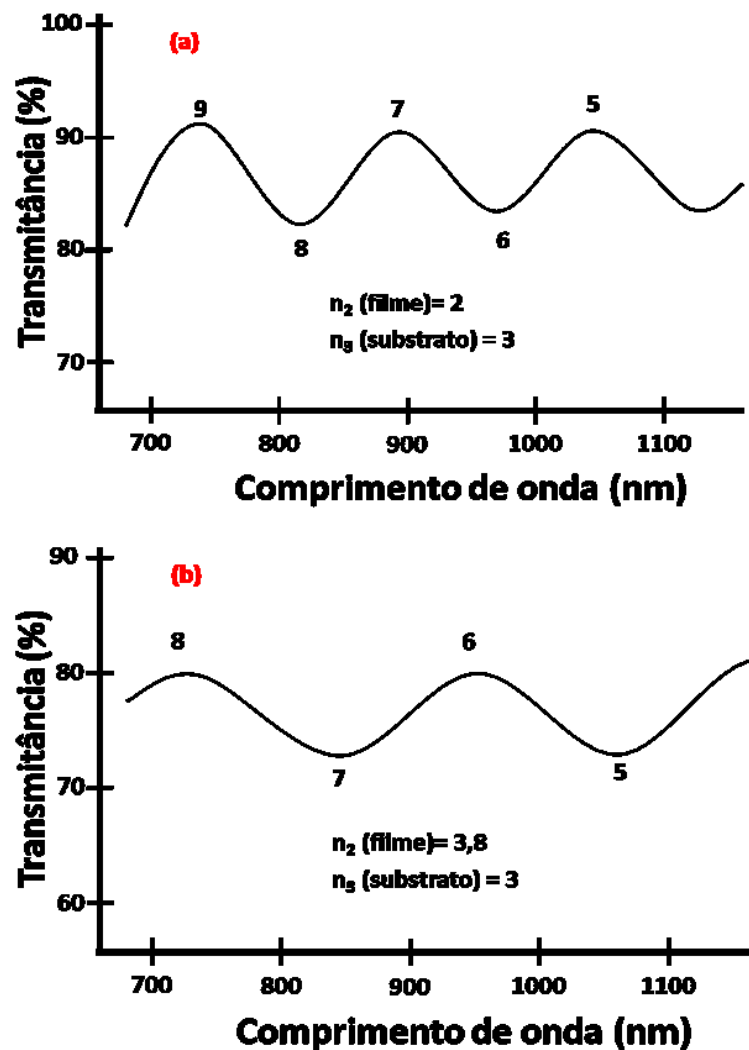
Fonte: do Autor.

A intensidade da onda eletromagnética que passa pelo material decai exponencialmente com uma propriedade do material chamada coeficiente de absorção (α). A energia absorvida pelo material é utilizada tanto para promover transições eletrônicas entre estados quanto para causar vibrações da rede cristalina (fônons) (FOX, 2002). A absorção vai depender do *bandgap* do material, pois um fóton incidente com a mesma energia do *bandgap* (ou maior) é absorvido, causando uma transição eletrônica (da banda de valência para a banda de condução) no processo.

Semicondutores óxidos de *bandgap* largo, como no caso do SnO_2 e do TiO_2 , geralmente são transparentes, o que dificulta a medida de sua espessura; entretanto, é possível por meio de

medidas de transmitância e refletância, estimar a espessura do filme (d) através das franjas de interferência que aparecem nos espectros ópticos, utilizando o método descrito por CISNEIROS (1998). A Figura 16 a seguir apresenta um exemplo de medidas de transmitância, no qual a situação em 16(a) ilustra o caso em que o substrato tem um índice de refração maior que o do filme, e a situação em 16(b) é o inverso.

Figura 16 – Transmitância calculada para um filme fino transparente, onde a situação (a) é para $n_2 < n_3$ e (b) para $n_2 > n_3$.



Fonte: Adaptado de (CISNEIROS, 1998).

Temos que os máximos das franjas são ímpares quando o índice de refração do filme é menor que o índice de refração do substrato e os mínimos das franjas são ímpares para a situação inversa, conforme apresentado na Figura 16.

Para estimar a espessura, deve-se conhecer os índices de refração do meio em que a medida está sendo tomada (n_1), do substrato (n_3) e do filme (n_2). Conhecendo-se n_1 e n_3 é possível estimar n_2 por:

$$n_2 = \left[\kappa \pm (\kappa^2 - n_1^2 n_3^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

onde κ é obtido por:

$$\kappa = \frac{2n_1 n_3}{T_{\text{impar}}} - \frac{n_1^2 + n_3^2}{2} \quad (6)$$

Sendo T_{impar} o valor da transmitância (intensidade da luz incidida pela intensidade da luz transmitida) para o máximo (ou mínimo) da franja de número ímpar selecionada.

Tomando como exemplo a Figura 16(a), temos que T_{impar} seria o valor de um dos máximos enumerados com 9, 7 e 5. Já para a situação da Figura 16(b), o T_{impar} seria o valor de um dos mínimos enumerados com 7 e 5.

O comprimento de onda referente a T_{impar} escolhida é chamado de λ_m , por exemplo, considerando a situação da Figura 16(b); se escolhermos o mínimo como sendo a franja com número 7, o comprimento de onda referente a este mínimo é representado por λ_7 .

Para estimar a espessura (d) ainda é necessário encontrar o valor da constante m , dada por:

$$m = \frac{\lambda_{m-1} + \lambda_{m+1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_{m+1}} \quad (7)$$

Onde λ_{m-1} e λ_{m+1} são as franjas anterior e posterior a λ_m .

Desta forma temos que a espessura é dada por:

$$d = \frac{m\lambda_m}{4n_2} \quad (8)$$

Vale salientar que m é o valor inteiro mais próximo obtido na equação 7.

Com o valor de d , é possível estimar os valores de coeficiente de absorção do material (α). De forma simplificada, temos que a partir dos valores de transmitância e refletância obtidos

diretamente pelo equipamento, e utilizando a equação 9 abaixo, é possível estimar os valores de coeficiente de absorção (ZANATTA, 2019).

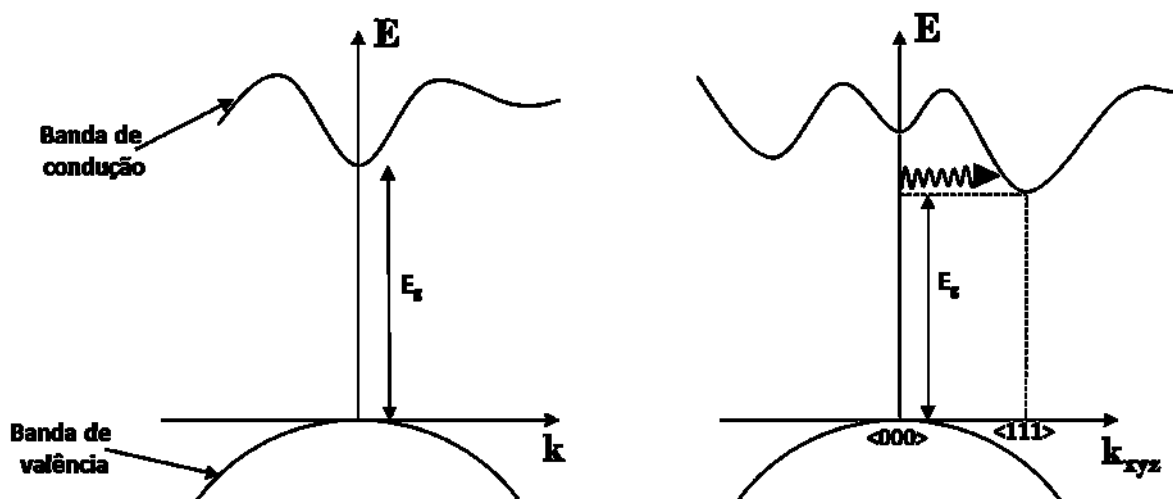
$$\alpha = \frac{1}{d} \times \ln \left[\frac{(1-R_e)^2}{2T_r} + \sqrt{\frac{(1-R_e)^4}{2T_r^2} + R_e^2} \right] \quad (9)$$

Onde T_r é o valor da transmitância e R_e da refletância.

A partir do coeficiente de absorção podemos estimar dois valores importantes do material, o *bandgap* e a energia de Urbach.

Na avaliação do *bandgap* a transição entre as bandas pode ser direta ou indireta. A transição direta ocorre quando o máximo e o mínimo se encontram alinhadas no mesmo plano (mesmo ponto de simetria na 1ª. zona de Brillouin), já a transição indireta ocorre quando o máximo e o mínimo não estão alinhados, sendo necessária a geração/absorção de um fônon para que a transição ocorra. A figura 17 exemplifica a situação descrita.

Figura 17 – Representação dos tipos de transições entre bandas: na situação da esquerda temos uma transição direta, na situação da direita temos a representação de uma transição indireta.



Fonte: Adaptado de (PANKOVE, 1975)

A natureza da transição direta ou indireta do *bandgap* do SnO_2 tem sido motivo de controvérsia entre vários trabalhos já publicados, tanto teóricos quanto experimentais devido à complexidade do diagrama de bandas de energia deste óxido semiconductor (FLORIANO, 2008;

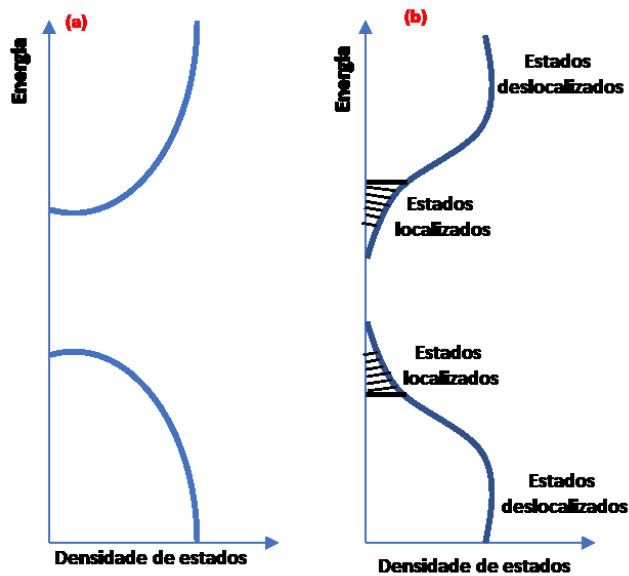
FLORIANO *et al*, 2010). Neste trabalho, foi realizado a estimativa do *bandgap* indireto, que vem sendo utilizado nos trabalhos mais recentes do grupo (BORATTO *et al*, 2016; LIMA *et al*, 2018) e vem apresentando valores próximos aos da literatura. Temos que para transição indireta de semicondutores amorfos (TAUC e MENTH, 1972) ou degenerados (ZANATTA, 2019), o *bandgap* pode ser encontrado pelo gráfico de Tauc (TAUC, 1968) a partir da equação 10:

$$(\alpha hv)^{1/2} \propto (E_g - hv) \quad (10)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, v é a frequência e E_g é o valor do *bandgap*;

A partir do coeficiente absorção é possível ter uma estimativa da energia de Urbach (MELSHEIMER e ZIEGLER, 1985). As curvas de densidade de estados em função da energia teoricamente podem ser aproximadas por parábolas separadas por um gap, entretanto, materiais amorfos e cristalinos com muitos defeitos, apresentam uma cauda ao invés de um limite perfeitamente definido na base (topo) da “parábola” (IGRAM, 2016) conforme mostrado na Figura 18 abaixo.

Figura 18 – Representação da densidade de estados (a) teórico e (b) de um material cristalino com alta densidade de defeitos.



Fonte: Adaptado de (IGRAM, 2016).

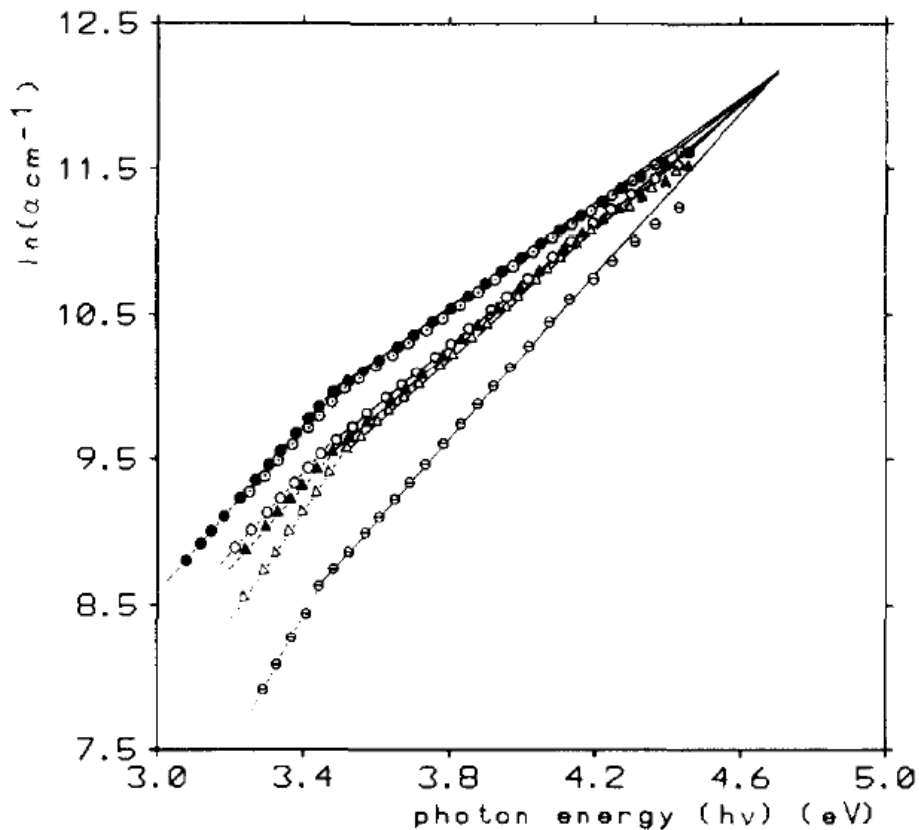
Essa cauda é chamada de cauda de Urbach (*Urbach tail*) e está relacionada com a desordem do material. Na região de fótons de baixa energia é assumido que a absorção tem dependência da *Urbach tail* e segue a regra empírica dada por:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_1}{E_0}\right) \quad (11)$$

Onde E_1 é energia do ponto focal de Urbach e E_0 é a energia de Urbach.

Essa relação é conhecida como regra de Urbach (*Urbach rule*) em homenagem a seu criador. E_1 é a energia do ponto focal de Urbach (*Urbach focus*) que está representado na Figura 19. A origem do *Urbach focus* ainda é motivo de debate na literatura (IGRAM, 2016) e, apesar de não ter relação com a quantidade de desordem do material, sua existência está relacionada com a cauda de Urbach.

Figura 19 – Logaritmo do coeficiente de absorção para filmes de SnO₂ tratados em diferentes temperaturas, o *Urbach focus* é encontrado ao traçar retas e prolongá-las até um ponto onde todas se encontram.

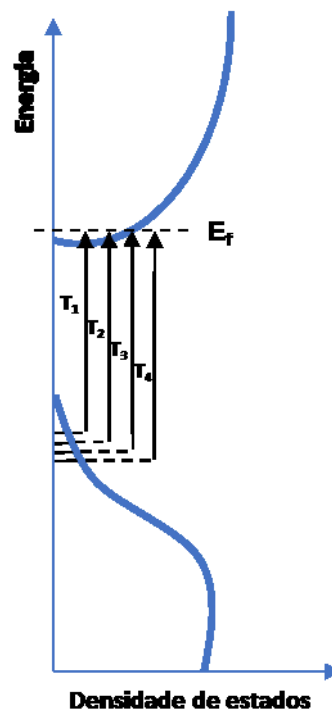


Fonte: Retirado de (MELSHEIMER e ZIEGLER, 1985)

Já a energia de Urbach (E_0) está relacionado com a energia dos estados localizados da cauda e muda significativamente com a quantidade de desordem do material. Desta forma, ao se obter a energia de Urbach, podemos ter uma ideia da desordem do material. Para obter E_0 , basta aplicar \ln em ambos os lados da equação 11.

É importante observar que no caso de semicondutores tipo-n e tipo-p somente uma das caudas é observada nas medidas em temperatura ambiente (PANKOVE, 1975). No caso do semicondutor tipo-n, é a cauda da banda de valência que é observada, enquanto no semicondutor tipo-p, é a da banda de condução (PANKOVE, 1975).

Figura 20 – Representação da transição entre a cauda de Urbach e a banda de condução para um semicondutor tipo-n.



Fonte: Adaptado de (PANKOVE, 1975)

O equipamento utilizado para realizar as medidas de transmitância e refletância foi um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 Uv/Vis/Nir Spectrometer; acoplado a uma esfera integradora para realização das medidas de refletância. O intervalo de medida foi de 1200 – 200 e 860 – 200 nm (sentido decrescente de comprimento de onda - crescente em energia) para transmitância e refletância respectivamente.

5.3 - Caracterização elétrica

Para realizar a caracterização elétrica das amostras, experimentos de corrente em função da tensão (IxV), em temperaturas fixas, e de corrente elétrica como função da temperatura (IxT), para tensão fixa aplicada, no intervalo de 30 a 320 K, foram realizados. Para isso, foi utilizado um criostato (Janis) com circuito de He fechado, com controlador de temperatura da marca LakeShore modelo 331 e um eletrômetro Keithley 6517A. Para todos os fins, o modelo de condução adotado neste trabalho foi o de condução intergranular (PETRITZ, 1956; SHANTHI *et al*, 1980), que considera que o mecanismo de espalhamento de elétrons dominante nas amostras, que determina a mobilidade, é o espalhamento no contorno de grão e, como veremos na seção de resultados, essa escolha é totalmente justificável considerando o tamanho nanométrico dos cristalitos obtidos para os filmes.

5.3.1 - Medidas de IxV, IxT e Voltametria cíclica

Medidas de corrente em função da tensão (IxV) foram realizadas para as amostras, tanto em atmosfera ambiente quanto em baixa pressão (5×10^{-5} torr), sendo essas medidas tomadas nas temperaturas de 300 e 150 K.

Temos que a partir dos gráficos de IxV é possível obter o valor da resistência do filme (equação 12). Com essa informação e possuindo a espessura do filme e dimensões dos contatos elétricos, podemos estimar o valor de resistividade (equação 13), sendo esta uma propriedade intrínseca do material.

$$V = R_e \times I \quad (12)$$

$$\rho = \frac{A}{L} \times R \quad (13)$$

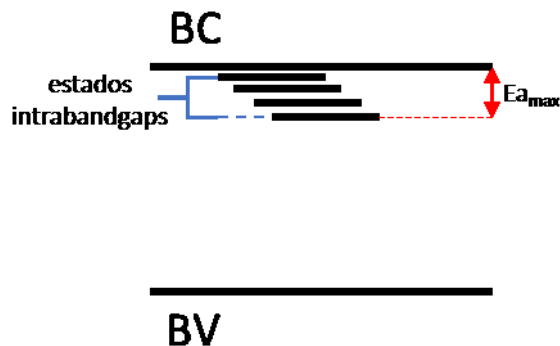
Onde V é diferença de potencial, I é corrente elétrica (A), ρ é resistividade do material ($\Omega \cdot \text{cm}$), A é área de seção transversal do filme (cm^2), L é a distância entre os contatos elétricos no filme (cm) e R a resistência elétrica (Ω), sendo que os valores de ρ , A, L e R dependem de cada amostra.

Além da medida convencional de IxV, outra medida utilizada neste trabalho é a Voltametria Cíclica, que consiste em fazer uma varredura na amostra, variando a tensão de -X a X e de X a -X (de forma contínua), fechando um ciclo. Com isso é possível observar se existe

diferença no comportamento elétrico dependendo do sentido de medição, e também se está havendo algum acúmulo de carga.

Conforme mencionado anteriormente, alguns defeitos podem gerar estados *intrabandgap* próximos às bandas, sendo que ao fornecer energia para a amostra, é possível ionizar os elétrons “presos” nesses estados e levá-los para a banda de condução. No caso de semicondutores altamente degenerados, existe uma série de estados que penetram a região proibida (estados *intrabandgap*) que causam uma distorção na densidade de estados e formam uma cauda, como apresentado na Figura 18. Desta forma, ao realizar medidas de IxT, que consiste em aplicar uma tensão na amostra e fornecer energia térmica, podemos observar variações na condução elétrica devido a esses elétrons que foram ionizados e passaram a contribuir com a condução elétrica, e assim estimar qual a energia de ativação para ionizar esses elétrons. A Figura 21 é uma representação dos estados *intrabandgap* próximos a banda de condução, gerados por defeitos.

Figura 21 – Representação de estados *intrabandgap* para um semicondutor degenerado tipo-n.



Fonte: de autor.

SZE (1962) mostrou que a resistência da amostra depende da carga do portador (q), da mobilidade (μ_g), do número de portadores (n_0) e de uma constante que depende da geometria dos contatos e da espessura do filme (W), de forma que:

$$\frac{1}{R} = q\mu_g n_0 W \quad (14)$$

Onde n_0 é dado por:

$$n_0 = A \exp(-E_a/kT) \quad (15)$$

A mobilidade por espalhamento no contorno de grão (μ_g) é dada por (PETRITZ, 1956; SHANTHI *et al*, 1980):

$$\mu_g = \frac{D}{N_1} (m^* kT)^{-1/2} \left(e^{-\frac{q\Phi}{kT}} \right) \quad (16)$$

Onde: D é uma constante, N_1 é o número de cristalitos por cm, m^* é a massa efetiva do portador e Φ a barreira potencial para espalhamento no contorno de grão.

Juntando as equações 14, 15 e 16 temos que:

$$\frac{1}{R} = B(kT)^{-1/2} \exp\left(\frac{-(E_a+q\Phi)}{kT}\right) \quad (17)$$

Aplicando ln de ambos os lados:

$$\ln \frac{1}{R} = \ln B - \frac{\ln(kT)}{2} + \left(\frac{-(E_a+q\Phi)}{kT} \right) \quad (18)$$

Uma consideração deve ser feita: para o intervalo de temperatura utilizado neste trabalho, o termo $1/kT$ tem uma variação muito maior que $\ln(kT)$, que é praticamente constante. Desta forma podemos simplificar a equação 18 anterior para:

$$\ln \frac{1}{R} = \ln B_1 + \left(\frac{-(E_a+q\Phi)}{kT} \right) \quad (19)$$

Onde B_1 contém todas as constantes. SHANTHI (1980) mostrou que a barreira de potencial ($q\Phi$) é da ordem de 10^{-20} J (30 meV). Ao plotar $\ln 1/R$ em função de $1/T$, podemos obter a energia de ativação para ionizar os elétrons presos em defeitos próximos a banda de condução.

5.4 – Decaimento da corrente fotoexcitada

Com a finalidade de avaliar o fenômeno de captura de elétrons por defeitos termicamente ativados, foi realizado o estudo do decaimento da corrente fotoexcitada nos filmes. Ao incidir uma fonte de luz monocromática sobre o filme, dependendo do comprimento

de onda dessa luz, defeitos são ionizados e/ou pares de elétron-buraco são gerados, aumentando consideravelmente o número de portadores contribuindo para a condução. No momento em que a fonte de luz deixa de incidir sobre a amostra, recombinações de pares elétron-buraco ocorrem quase que imediatamente, entretanto, os elétrons advindos de defeitos ionizados possuem um tempo de vida maior (MORAIS, 2008), sendo mais facilmente detectados no decaimento da corrente com o tempo. Dependendo da forma em que se trabalha com as medidas de decaimento, é possível obter a energia necessária (energia de captura, E_{cap}) para que os elétrons sejam recapturados ou recombinados, concomitante com uma relaxação local da rede (SCALVI e BUENO, 2020; BRINZARI, 2017).

Duas formas de cálculo de energia de captura serão explicadas aqui: a primeira, desenvolvida e utilizada em diversos trabalhos do grupo, é obtida a partir da análise da variação da resistência em função do tempo para diversas temperaturas, e a segunda, a qual será dado enfoque neste trabalho, chamada de lei do decaimento exponencial estendido (*stretched-exponential-decay law*) (GHOSH e KUMAR, 1993), muito presente na literatura (FORSH *et al*, 2013; LIN *et al*, 1990; COSTA *et al*, 2020; VIANA *et al*, 2013), o que facilita a comparação dos resultados aqui obtidos com outros feitos por demais pesquisadores.

As medidas de corrente fotoinduzidas foram realizadas em 150 e 300K com excitação por um laser de HeCd (325nm) ou um LED InGaN (450nm). A medida consistiu em aplicar uma tensão de 100 V, medir a corrente por 5 minutos (estabilização da corrente); em seguida, a fonte de luz é incidida sobre a amostra por 6 minutos e a corrente continua sendo medida, e pôr fim, a fonte de luz é desligada e o decaimento da corrente é medida por mais 5 minutos.

5.4.1 Modelo de captura de elétrons fotoexcitados

O método desenvolvido anteriormente (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990) e aplicado para semicondutores com grãos de dimensões nanométricas (MORAIS e SCALVI, 2007) e que vem sendo utilizado pelo grupo, é aplicado a partir da variação da resistência da amostra no tempo, o diferencial deste método é levar em consideração nas contas a mobilidade por espalhamento no contorno de grão e a barreira potencial nessa região, de forma que:

$$R(t) = (K_s n(t) \mu_g q)^{-1} \quad (20)$$

Onde K_s é uma constante de proporcionalidade entre a resistividade e condutividade, $n(t)$ é o número de portadores no tempo e μ_g é a mobilidade por espalhamento no contorno de grão.

Fazendo todas as substituições necessárias, MORAIS e SCALVI (2007) mostraram que essa equação pode ser reescrita como:

$$R(t) = \frac{T^{1/2} \exp\left(\frac{q\Phi}{kT}\right)[1+n(0)c_1 t]}{K_s A q n(0)} \quad (21)$$

$$\frac{dR}{dt} = tgR = K_f T \exp\left[-\frac{E_{cap}-q\Phi}{kT}\right] \quad (22)$$

Dividindo ambos os lados da equação por T e aplicando ln, temos:

$$\ln\left(\frac{tgR}{T}\right) = \ln K_f - \frac{E_{cap}-q\Phi}{kT} \quad (23)$$

Considerando aqui também a barreira de potencial de 30 meV encontrada por SHANTHI (1980), ao fazer um gráfico de $\ln(tgR/T)$ em função de $1/T$, obtemos o valor de E_{cap} através do coeficiente angular. Uma revisão sobre as técnicas de decaimento e em particular sobre a aplicabilidade deste modelo foi feita recentemente por SCALVI e BUENO (2020).

5.4.2 Modelo de captura de elétrons fotoexcitados - funções exponenciais estendidas

Muitos estudos referentes a decaimentos de corrente fotoexcitada mostram que a curva pode ser descrita por uma equação exponencial estendida (*stretched-exponential-decay law*) (GHOSH e KUMAR, 1993), dada por:

$$\frac{I_{PPC}(t)}{I_{PPC}(0)} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right], \quad 0 < \beta < 1 \quad (24)$$

Onde τ é o tempo de decaimento (ou relaxação) característico e β é o expoente de decaimento

O tempo de decaimento característico tem uma dependência ativa com a temperatura (LIN *et al*, 1990; VIANA *et al*, 2013; BUBE, 1992) de tal forma que:

$$\tau = A \exp\left(\frac{E_{cap}}{kT}\right) \quad (25)$$

Aplicando ln de ambos os lados ficamos com:

$$\ln\tau = \ln A + \frac{E_{cap}}{kT} \quad (26)$$

Ao plotar um gráfico de $\ln\tau$ em função de $1/kT$ podemos estimar a energia de captura necessária para que o elétron seja recapturado pelo defeito e a relaxação da rede ocorra.

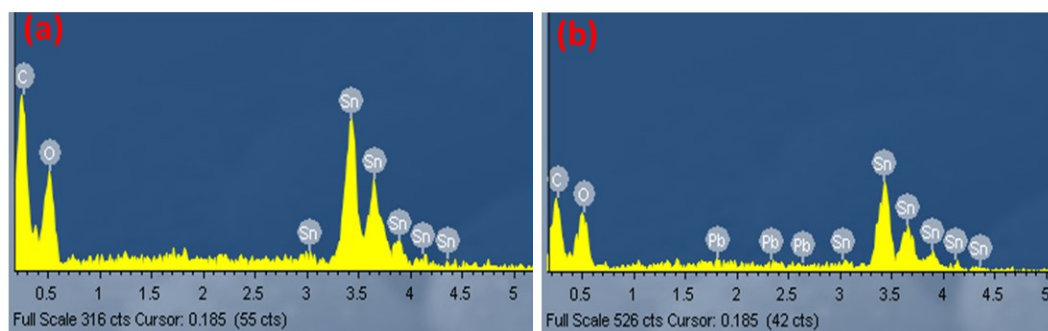
6 – Resultados

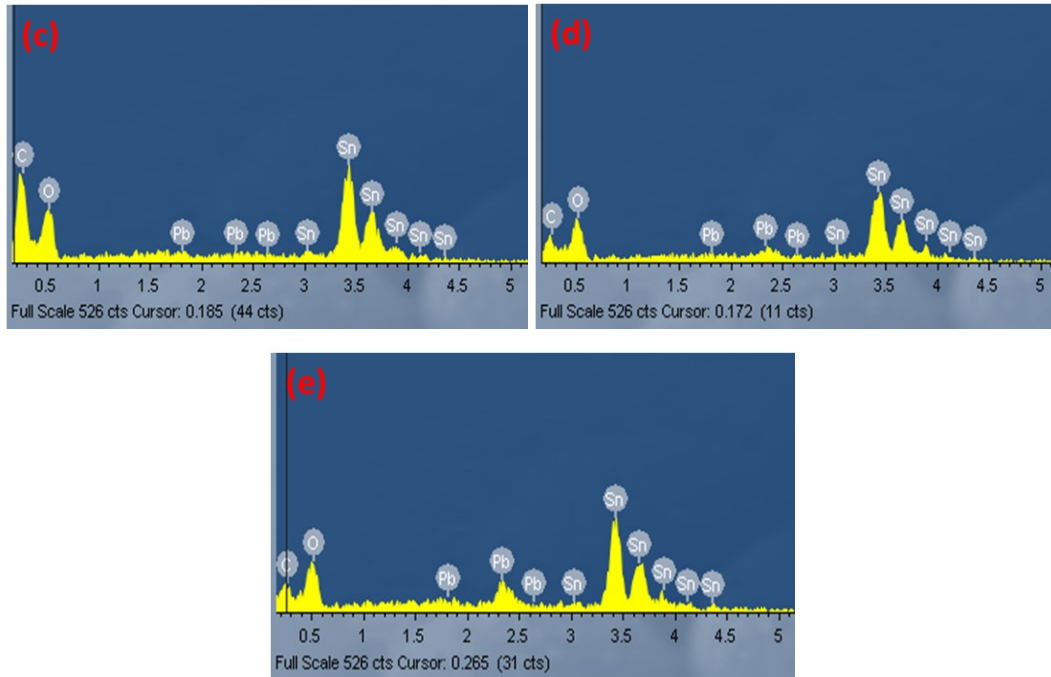
Nesta seção são apresentados os resultados referentes aos pós e filmes finos de SnO₂ dopado com chumbo. Serão abordadas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, elétricas e eletro-ópticas (fotocondutividade), principalmente dos filmes. Ao final da seção serão abordados também resultados obtidos até aqui quanto à heteroestrutura TiO₂/Pb_xSn_{1-x}O₂.

6.1 – Pós de SnO₂ dopados com chumbo

Como descrito na seção 4.2.1, após obter a solução de SnO₂ não-dopada e com diferentes porcentagens de chumbo, parte da solução foi evaporada até que todo o solvente fosse eliminado. Os particulados resultantes foram então submetidos à maceração e tratamento térmico até a formação do pó do material. Inicialmente, foram obtidos além do SnO₂ não dopado, materiais com incorporações atômicas nominais de 0,2, 1, 5 e 10at% de chumbo, que apesar da alta porcentagem, serão aqui tratados como dopagem. Os pós então obtidos foram submetidos a medida de espectroscopia por energia dispersiva (EDX), para assim verificar os elementos que fazem parte do material e a proporção efetiva. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Resultado da medida de espectroscopia por energia dispersiva (EDX) para os pós do (a) SnO₂ não dopado, (b) SnO₂:0,2at%Pb, (c) SnO₂:1at%Pb, (d) SnO₂:5at%Pb e (e) SnO₂:10at%Pb.





Fonte: do Autor.

É possível observar que os elementos mais presentes no material são o estanho, o oxigênio, o carbono e o chumbo. O carbono presente na medida é proveniente da fita condutora utilizada para fixar o material, fazendo a ligação entre o pó e o *stub* (porta-amostra para realização da medida). Foi possível detectar a presença de chumbo, principalmente para as amostras com maior dopagem, conforme o esperado.

Ainda com essa medida foi possível obter uma estimativa da porcentagem atômica para cada elemento no material. A medida permite obter a quantidade total de átomos e depois determina a porcentagem de cada elemento em relação a esse total. Entretanto, nosso interesse é saber a porcentagem de chumbo em relação ao estanho, para isso foi utilizado a equação 27, sendo os valores obtidos são apresentados na Tabela 1:

$$\% \text{ dopagem at de Pb} = \frac{\% \text{ at Pb obtido na medida} \times 100}{\% \text{ at Sn+Pb obtido na medida}} \quad (27)$$

Tabela 1 – Porcentagem atômica e em peso de cada elemento observado para as amostras de pós.

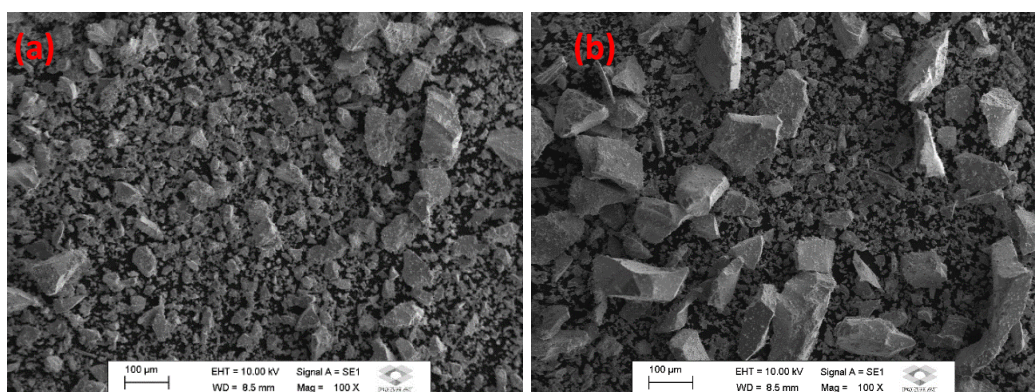
Pó	% at Sn (EDX)	% at O (EDX)	% at Pb (EDX)	% dopagem at de Pb (Calculado)
SnO ₂ não dopado	26,70	73,31	-	-
SnO ₂ :0,2%Pb	27,90	71,77	-	-
SnO ₂ :1%Pb	28,68	71,04	0,27	0,93
SnO ₂ :5%Pb	27,22	71,71	1,08	3,81
SnO ₂ :10%Pb	30,71	66,82	2,47	7,44

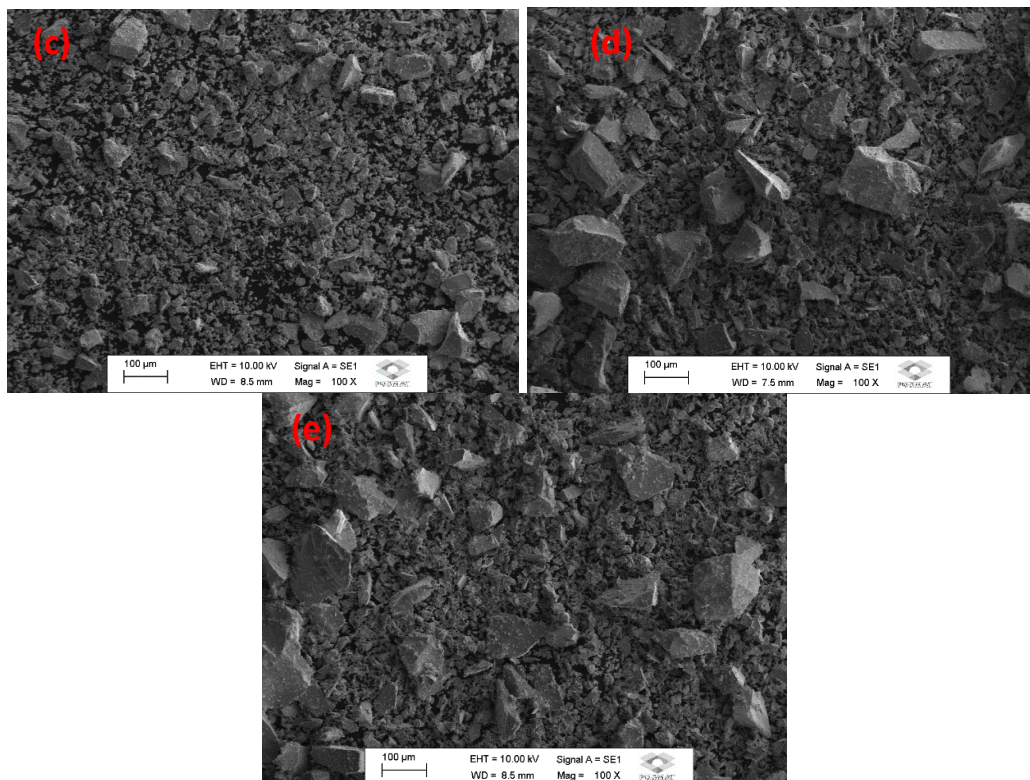
Fonte: do Autor.

Para porcentagens baixas de dopagem não é possível detectar a quantidade de material com precisão, pois a sensibilidade do equipamento é da mesma ordem da dopagem (+/- 1%). A dopagem real obtida é ligeiramente menor que a nominal, entretanto é possível afirmar que o chumbo está presente. Além disso, é possível observar uma diminuição na porcentagem atômica do oxigênio com o aumento da inserção de chumbo, principalmente para o pó dopado com 7%, esse comportamento pode significar um aumento no número de vacâncias de oxigênio para compensar a carga 2- remanescente da substituição do Sn⁴⁺, levando a formação de complexos Pb-V_o, semelhantes aos obtidos para dopagens de SnO₂ com Cu²⁺ e Ni²⁺ (LI *et al*, 2012; ANANDAN *et al*, 2016), indicando que para altas dopagens o chumbo está entrando como substitucional na matriz.

Ainda com os mesmos pós, foram realizadas medidas de MEV a fim de observar a superfície e tamanho das partículas que constituem o pó, sendo os resultados apresentados na Figura 23, não sendo observado nenhuma mudança significativa relacionada a dopagem.

Figura 23 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura para os pós (a) SnO₂ não dopado, (b) SnO₂:0,2at%Pb, (c) SnO₂:1at%Pb, (d) SnO₂:5at%Pb e (e) SnO₂:10at%Pb.





Fonte: do Autor.

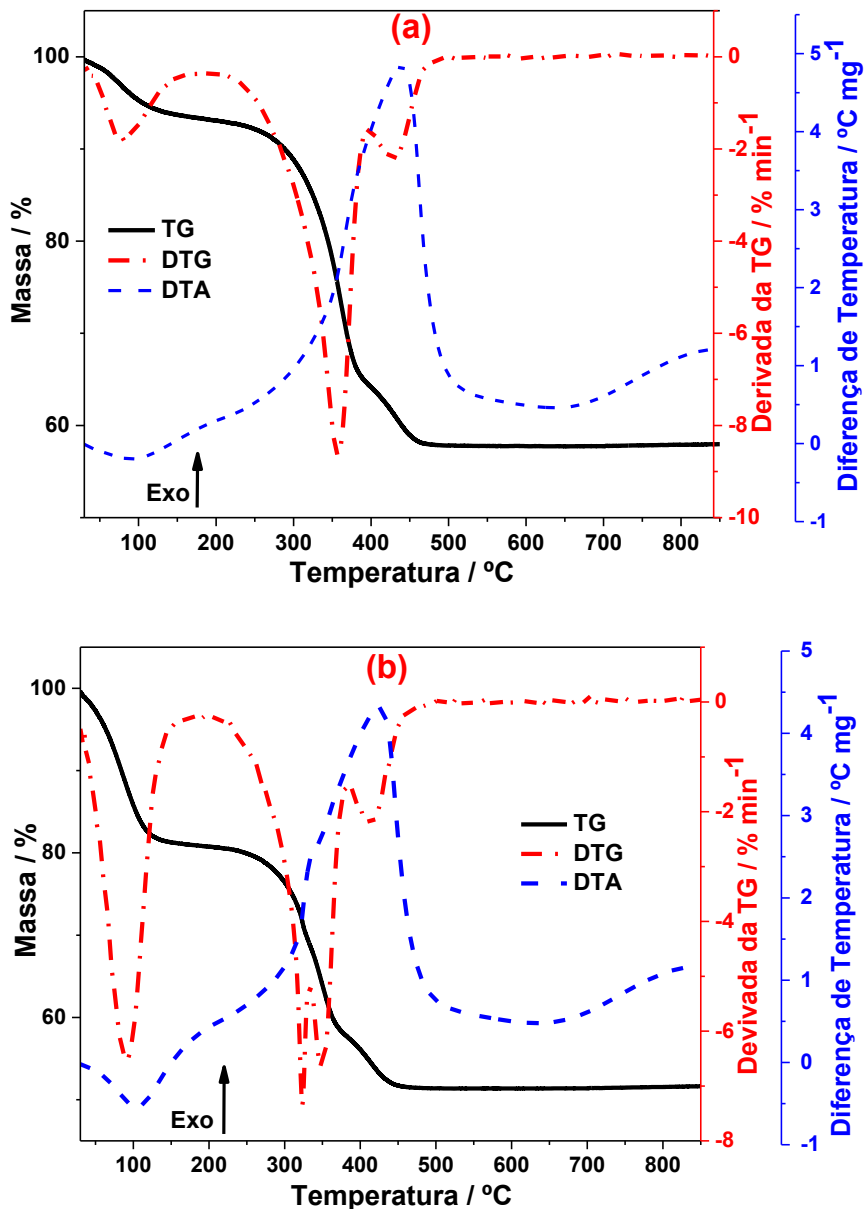
Medidas de TG, derivada de TG (DTG) e DTA foram realizadas para os pós de SnO₂ com dopagem efetiva de 1at%, 3,8at% e 7,4at% Pb (tabela 1), sendo os resultados apresentados na figura 24. Os três pós apresentaram resultados similares, existindo uma perda de massa até 100°C e um pequeno pico endotérmico próximo a essa temperatura, relacionado a evaporação da água (XU *et al*, 2005). Em seguida, existe uma diminuição considerável de massa entre 200-350°C devido a evaporação do surfactante Triton X-100 (VANALAKAR *et al*, 2014).

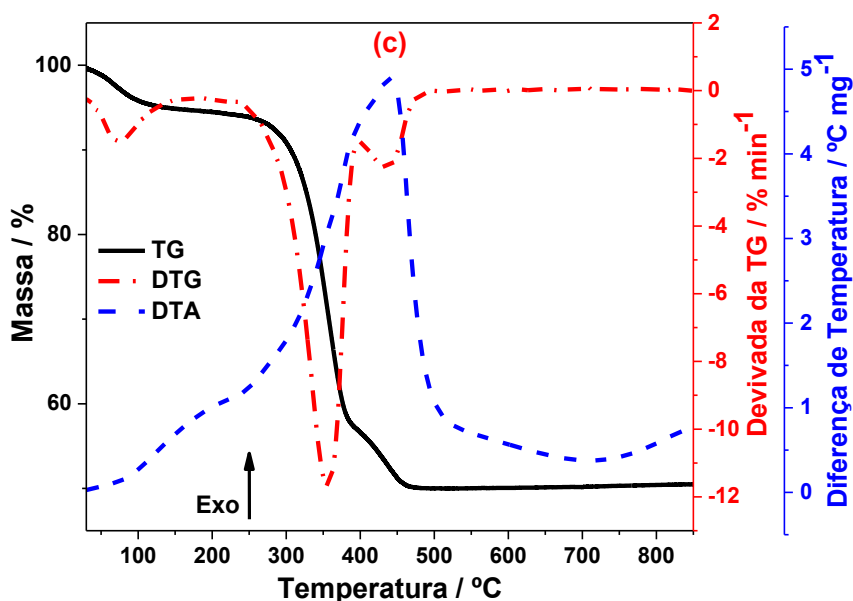
MITSUDA; KIMURA e MURAHASHI, (1989) mostraram em seu estudo sobre evaporação e decomposição do Triton X-100, que existe uma perda de massa a partir de 200°C e pico exotérmicos com máximos em 350°C (quando a medida é feita em atmosfera ambiente), isso pois, quando o material sofre tratamento térmico em atmosfera ambiente, a parte hidrofílica sofre oxidação e decomposição a partir de 200°C, de forma que essa parte evapora gradualmente, enquanto a parte lipofílica só foi completamente evaporada com tratamento térmico em 350°C por meia hora. A perda de massa que acontece entre 370 e 450°C, pode ser associado a evaporação da parte lipofílica do Triton X-100 (isso pois o aumento de temperatura durante a medida foi de 10°C/minuto, não sendo dado tempo suficiente em 350°C para sua evaporação, de forma que a evaporação continua para temperaturas superiores) junto a condensação e cristalização do SnO₂. O pico exotérmico com início em 200°C e máximo em 440°C presente no DTA pode ser associado a uma combinação do efeito de oxidação da parte

hidrofílica do surfactante e da cristalização do SnO₂ (XU *et al*, 2005; MADDALENA *et al*, 1990; MITSUDA; KIMURA e MURAHASHI, 1989).

Não foi possível observar nenhuma variação de massa ou picos endotérmicos referentes a formação de PbO₂ ou PbO. Transições de fase de PbO₂ para PbO acontecem no intervalo entre 290 e 650°C, onde estão presentes várias reações envolvendo perda de massa e dois picos endotérmicos em aproximadamente 490 e 590° (GAVRICHEV *et al*, 2008; AL-KAZRAJI e REES, 1957; NAFEES; IKRAM; ALI, 2017), que não são observados nos resultados apresentados na figura 24, indicando possível incorporação do Pb²⁺ pela matriz.

Figura 24 – Medidas de TG, DTG e DTA para o pó de SnO₂ dopado com (a) 1at% de Pb, (b) 3,8at% Pb e (c) 7,4at% Pb.





Fonte: do Autor.

6.2 – Filmes finos de SnO₂ dopados com chumbo

6.2.1 – Propriedades estruturais e morfológicas

Com base nos resultados anteriores em que foi possível observar a incorporação de chumbo nos pós, foram produzidos filmes sobre substrato de sílica utilizando as mesmas soluções precursoras para obtenção dos pós. Uma nova solução com uma alta porcentagem de 25at% de Pb também foi produzida, a fim de avaliar uma possível saturação do chumbo no SnO₂. Para facilitar a apresentação dos resultados, a tabela 2 apresenta a porcentagem de dopagem das amostras na forma de filmes finos e uma abreviação para cada uma delas, sendo os filmes identificados a partir de agora pela abreviação.

Tabela 2 – Nomenclatura adotada para as amostras de filmes finos.

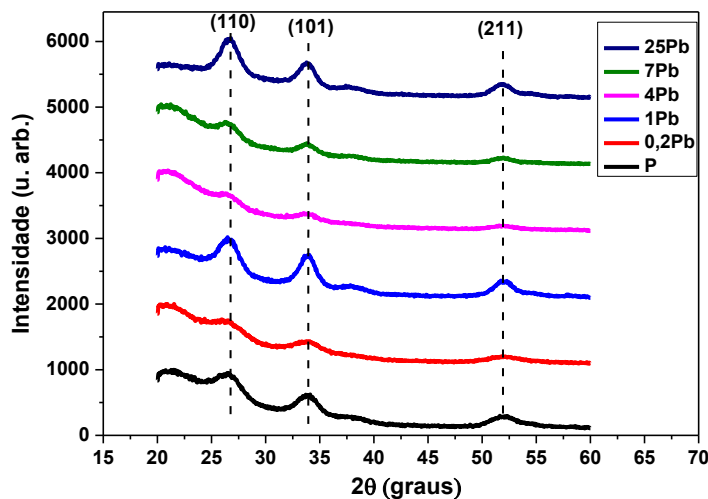
Abreviação	Porcentagem at efetiva de Pb (%)
P	0
0,2Pb	0,2
1Pb	0,9
4Pb	3,8
7Pb	7,4
25Pb	~25

Fonte: do Autor.

Conforme apresentado na seção 4.2.3, os filmes foram depositados pela técnica sol-gel-*dip-coating* sobre substrato de sílica e tratadas a 800°C por 90 minutos. A fim de verificar a

formação dos filmes, foram realizadas medidas de DRX para todas as amostras, a uma velocidade de varredura de 1°/min, sendo os difratogramas apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Difratograma dos filmes sobre substrato de sílica.



Fonte: do Autor.

A formação do material e a cristalinidade do mesmo foi verificada através dos difratogramas e todos os filmes apresentaram somente picos característicos da estrutura cristalina do SnO₂. Este resultado, junto com o obtido para a análise de TG, DTG e DTA para os pós (fig. 24), indicam que não existe a formação de segundas fases, incluindo os filmes altamente dopados 7Pb e 25Pb. Os picos observados são característicos dos planos (110), (101) e (211) da estrutura tetragonal, na forma rutilo de SnO₂, estando de acordo com a ficha padrão JCPDS 01-088-287. A diferença nas intensidades pode ser associada a diferença na espessura dos filmes, que estão apresentadas na Tabela 4 (mais abaixo), sendo as maiores intensidades do difratograma obtidos justamente para os filmes mais espessos (não-dopado, 1at% e 25at% de chumbo).

ZERVOS et al (2019) mostraram que nanofios de SnO₂ dopados com Pb através do processo de difusão, têm a formação de PbO apenas para tratamentos térmicos abaixo de 200 °C, sendo observado apenas a fase cristalina do SnO₂ para tratamentos térmicos em temperaturas superiores. Isso indica a completa incorporação do chumbo nesse intervalo de temperatura. GANOSE e SCANLON (2019) mostraram que para um tratamento térmico em 1050 K existe um pico de estabilidade de inserção de Pb em SnO₂ próximo a 20%, temperatura muito próxima à da utilizada para os filmes finos deste trabalho (1073 K), podendo explicar o não aparecimento de segunda fase mesmo para uma dopagem de 25%.

O não aparecimento de picos referentes a outras fases e estruturas nos difratogramas pode significar que a inserção do chumbo no SnO₂ se comporta de forma a termos uma solução sólida. A Tabela 3 apresenta o cálculo do tamanho dos cristalitos para os dois picos mais intensos (110) e (101) obtidos através da equação 4 (equação de Scherrer).

Tabela 3 - Tamanho dos cristalitos (nm) para cada direção cristalográfica:

Amostra	(110)	(101)
P	1,5	2,2
0,2Pb	1	1,5
1Pb	2,4	3,4
4Pb	1,1	1,8
7Pb	1,8	2,6
25Pb	2,7	3,1

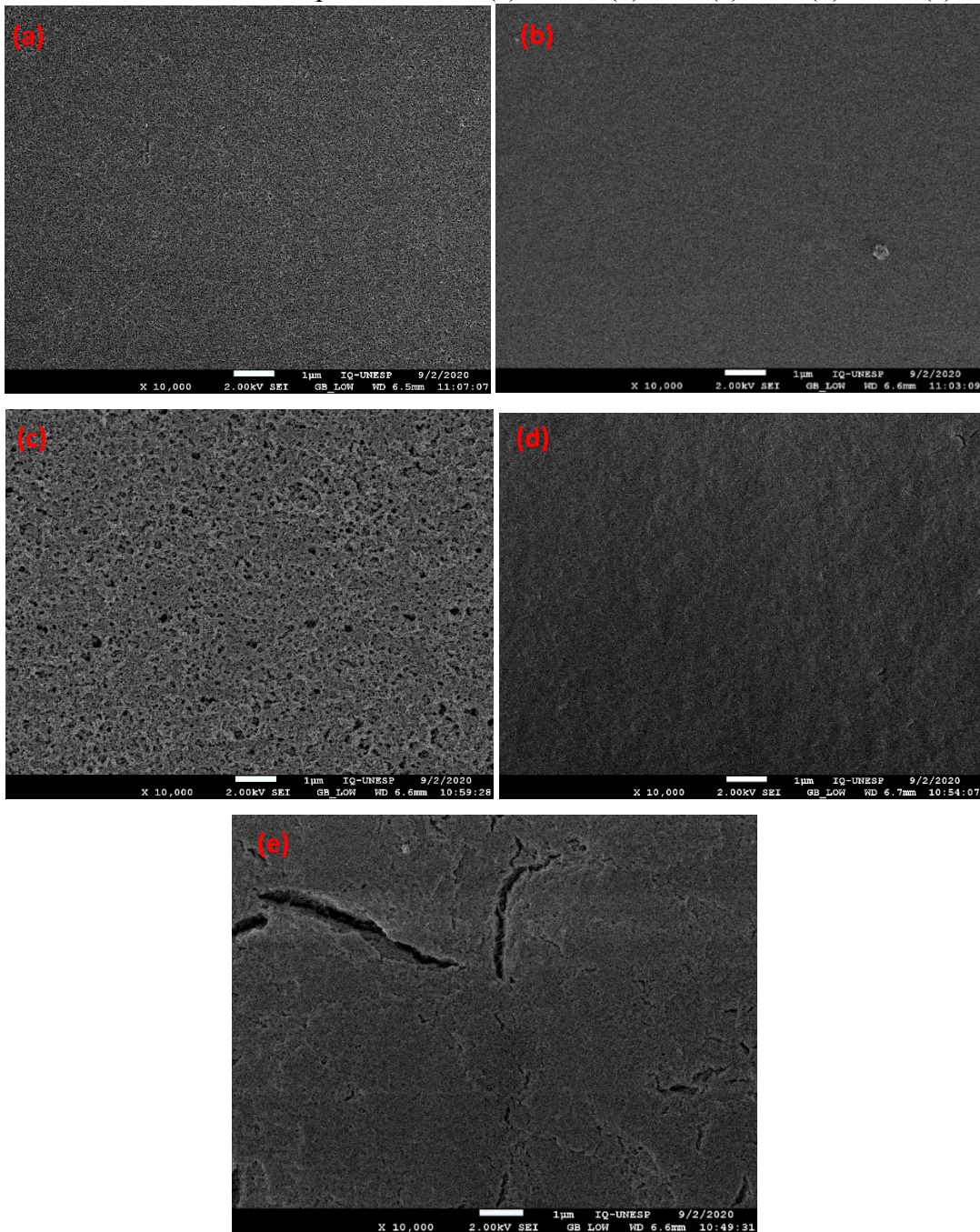
Fonte: do Autor.

O tamanho dos cristalitos obtidos foi da ordem de alguns nanômetros, o que era esperado, devido a estrutura altamente difusa dos perfis de DRX, com largura a meia altura bem larga, sendo provavelmente mais uma característica do método de deposição do que influência da dopagem em si. O tamanho nanométrico dos cristalitos obtidos no estudo justifica o uso da mobilidade por espalhamento no contorno de grão (μ_g), utilizado em todo o desenvolvimento da teoria para a caracterização elétrica.

A fim de avaliar a superfície dos filmes e sua composição qualitativamente, foram realizadas medidas de MEV e EDX para os filmes, exceto amostra P. A Figura 26 apresenta as medidas de MEV obtidas e é possível observar uma superfície rugosa e porosa para todos os filmes, indicando que esta característica está mais ligada ao método de obtenção do filme e não da dopagem em si, conforme defendido anteriormente.

Como descrito na seção 4.2.1, é utilizado o surfactante Triton X-100 para aumentar a aderência do filme ao substrato, entretanto o surfactante só evapora durante o tratamento térmico final, deixando ao sair, regiões vazias onde estava localizado, gerando a rugosidade e porosidade observada. Esta rugosidade e porosidade tornam interessante este método de obtenção de filmes em situações nas quais se necessita de uma alta área superficial, como em sensores de gases (PARK *et al*, 2017), filmes para fotocatalise (YANG *et al*, 2004) e condutores tipo-n mesoporosos aplicados em células solares (KILIC *et al*, 2016).

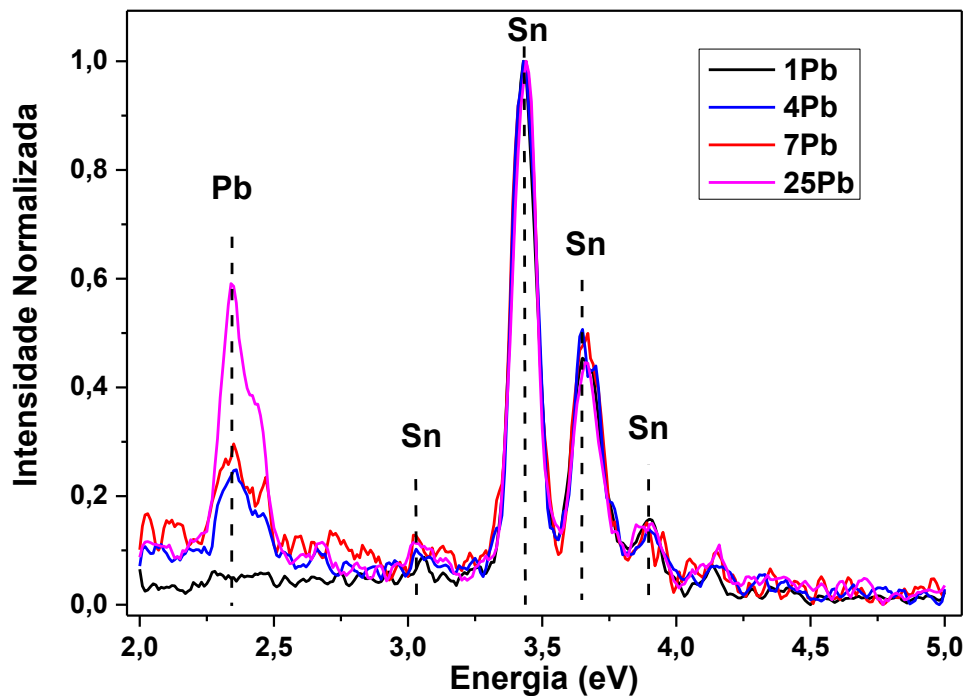
Figura 26 – Medidas de MEV para os filmes (a) 0,2Pb, (b) 1Pb, (c) 4Pb, (d) 7Pb e (e) 25Pb.



Fonte: do Autor.

Com o EDX (Figura 27, abaixo), observamos de forma qualitativa que tanto o chumbo quanto o estanho estão presentes na composição desses filmes. Não é possível estimar com precisão a proporção entre estes elementos, como feito para os pós (tabela1), mas podemos concluir pela variação na intensidade que os filmes 4Pb e 7Pb possuem proporções próximas de chumbo, ligeiramente maior para 7Pb, enquanto a 25Pb tem algo em torno de 3,5 vezes a proporção da amostra 7Pb.

Figura 27 – Medidas de EDX para os filmes 1Pb, 4Pb, 7Pb e 25Pb.



Fonte: do Autor.

Através dos resultados apresentados até aqui é possível concluir que a dopagem efetivamente ocorre e a presença de chumbo foi observada tanto no pó quanto nos filmes. Além disso, as medidas de EDX mostraram a formação somente da estrutura rutilo do SnO_2 , não apresentando a formação de segunda fase, sugerindo que a dopagem do material com chumbo pode dar origem a uma solução sólida.

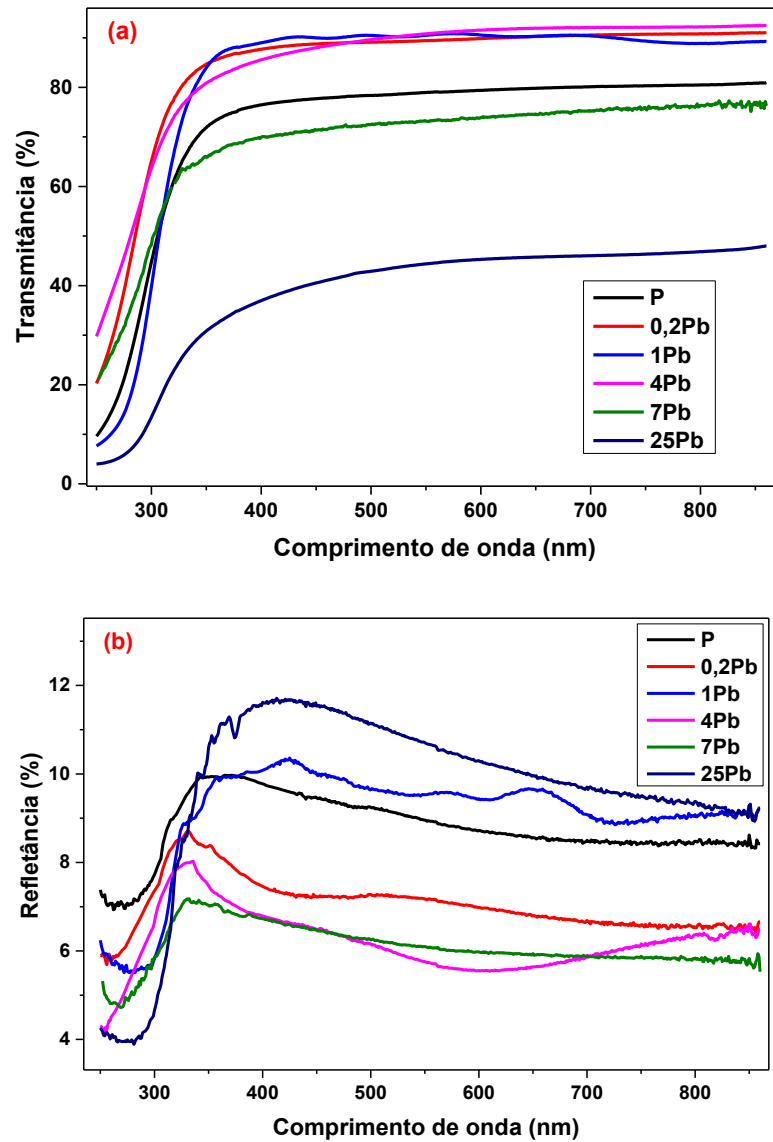
6.2.2 – Propriedades ópticas

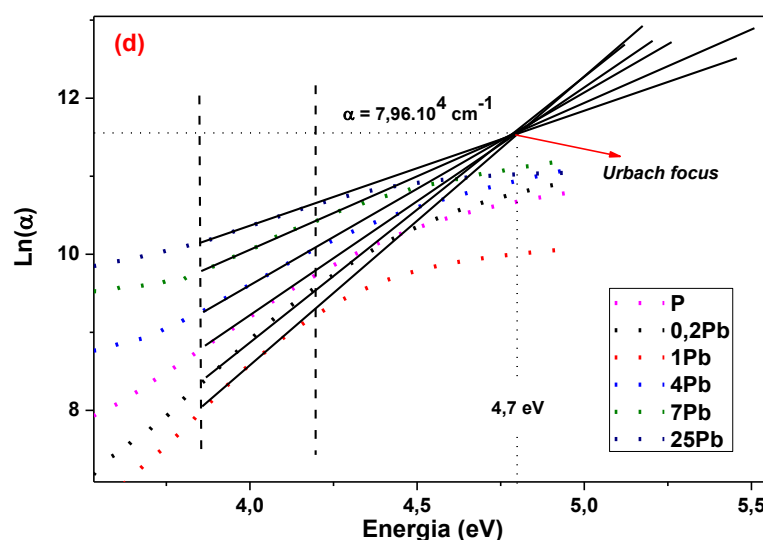
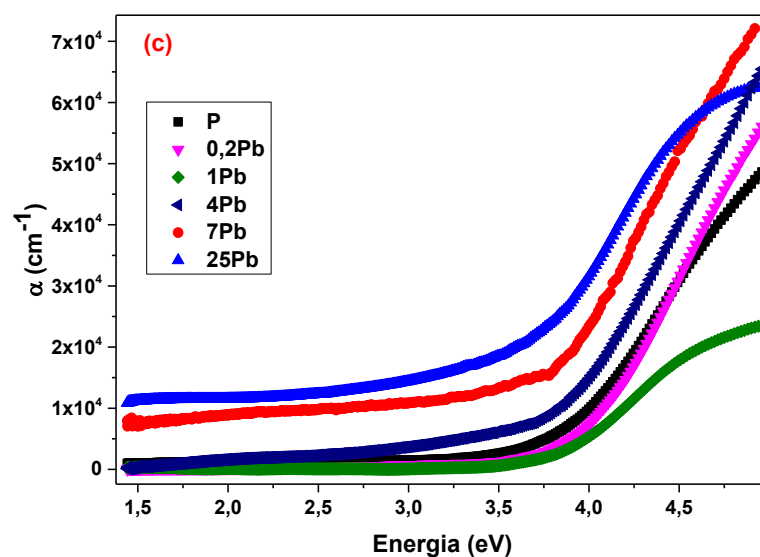
Para investigação das propriedades ópticas dos filmes, medidas de transmitância e refletância foram realizadas, sendo apresentadas na Figura 28 (a) e (b). A partir destes resultados, foi possível estimar a espessura dos filmes, apresentadas na Tabela 4, e o coeficiente de absorção, Figura 28(c), ambos calculados através das equações apresentadas na seção 5.2.1.

As medidas de refletância foram limitadas ao infravermelho próximo devido a uma configuração no equipamento, indo até o comprimento de onda de 860nm. De forma geral, os valores de refletância obtidos para os filmes nesse intervalo de medida foram bem próximos. Em relação à transmitância, é possível observar um aumento para os filmes com menores

dopagens (0,2Pb, 1Pb e 4Pb) quando comparados com o filme não dopado, e uma diminuição da mesma para filmes de maiores dopagens (7Pb e 25Pb), sendo que a amostra 25Pb apresentou uma queda de quase 40% na transmitância.

Figura 28 – Gráficos de (a) Transmitância, (b) Refletância, (c) coeficiente de absorção (α) e (d) $\ln\alpha$.





Fonte: do Autor.

Podemos observar na Figura 28(c) que os filmes de maiores dopagem apresentaram absorção considerável para energias menores que o *bandgap*, o que pode significar uma maior quantidade de defeitos estruturais (vacância de oxigênio, íons intersticiais ou deslocamentos) e composicionais (substituição atômica nos cristais) (STUDENYAK; KRANJČEC; KURIK, 2014) e conseqüentemente de estados *intragap* para estes filmes. Para avaliar esse aumento na desordem foi feito o gráfico de $\ln\alpha$ em função da energia (Figura 28(d)), e assim obtida a energia de Urbach. Para isso, foi seguido o seguinte procedimento: primeiramente, foi encontrado o *Urbach focus*, que indica a existência da cauda de Urbach. As linhas utilizadas para encontrar o *Urbach focus* foram obtidas para uma faixa de energia de 3,8 a 4,1 eV, onde a maioria dos valores de α estão localizados (entre $7,5 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ e $7,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), sendo obtido um valor de 4,8 eV, valor muito próximo aos 4,7 eV encontrados por MELSHEIMER e ZIEGLER

(1985) para filmes finos de SnO₂ policristalino. Na sequência, conforme apresentado na seção 5.2.1, a energia referente a posição do *Urbach focus* (E_1) é utilizada para se obter a energia de Urbach (equação 11). A partir disso foram calculados os valores da energia de Urbach para todos os filmes.

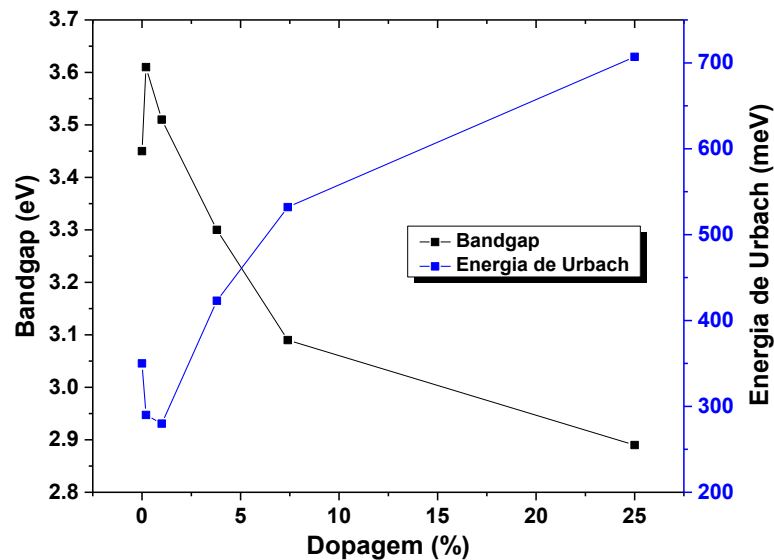
Ainda, a partir do coeficiente de absorção, foram calculados os valores de *bandgap* indireto através do gráfico de Tauc, plotado a partir da equação 10. Tanto os valores de *bandgap* e *Urbach energy* são apresentados na Tabela 4 e na forma de gráfico na Figura 29.

Tabela 4 – Espessura, índice de refração, Energia de Urbach e *bandgap* indireto estimados para os filmes.

Amostra	Espessura (nm)	<i>Bandgap</i> ind (eV)	Energia de Urbach (meV)
P	420	3,45±0,01	350±20
0,2Pb	270	3,61±0,02	290±10
1Pb	1080	3,51±0,01	280±9
4Pb	180	3,30±0,03	423±97
7Pb	200	3,09±0,02	532±26
25Pb	500	2,89±0,02	707±4

Fonte: do Autor.

Figura 29 – *Bandgap* e energia de Urbach em função da dopagem.



Fonte: do Autor.

É possível observar que existem duas tendências de comportamento para a energia de Urbach e o *bandgap*. Inicialmente há uma diminuição do valor da energia de Urbach para os filmes de menor dopagem (até 1at%), acompanhado de um aumento no *bandgap*. Já os filmes de maiores dopagens (acima de 1at%) apresentam um maior valor de energia de Urbach,

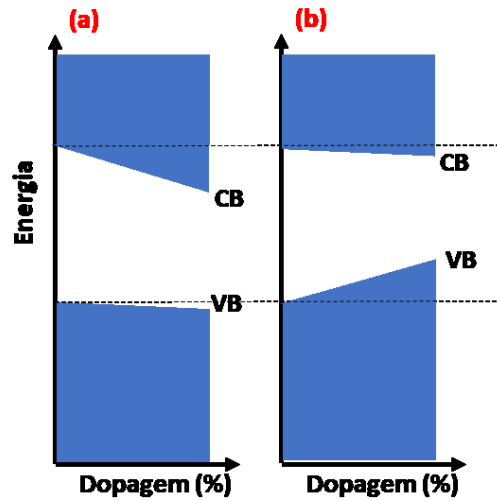
acompanhado de uma diminuição no valor do *bandgap*. Este tipo de comportamento já foi observado para outras dopagens, como SnO₂ dopado com Fe³⁺ (MALENGREAUX *et al*, 2017), onde para baixos níveis de dopagem existe um aumento do *bandgap* e, para maiores porcentagem de dopagem, existe uma diminuição do *bandgap*, sendo este efeito associado a um limite de incorporação do dopante como substitucional e/ou intersticial.

Para o caso do SnO₂ dopado com Pb²⁺, uma possível explicação para o comportamento observado é que para baixas dopagens o dopante entra majoritariamente como intersticial, agindo como doador na matriz e levando ao efeito de Burstein-Moss. Neste efeito, a absorção óptica começa em energias levemente maiores que o *bandgap*, isso pois o excesso de elétrons está ocupando o fundo da banda de condução, não existindo estados desocupados em energia menores que a energia de *bandgap* + a energia do nível de Fermi ($E_g + E_f$) (CHOPRA e DAS, 1983).

Conforme a incorporação do dopante aumenta, o chumbo começa a entrar majoritariamente como substitucional na matriz, agindo como aceitador. O aumento na energia de Urbach indica uma menor cristalinidade do filme (diminuição dos cristalitos e da organização num sentido preferencial destes), e um aumento na desordem e na quantidade de estados intrabandgap próximos a banda de valência, elevando o nível efetivo de energia da banda de valência e diminuindo o *bandgap*.

É interessante notar que na dopagem com o chumbo no estado de oxidação 4⁺ é esperada uma diminuição no nível de energia da banda de condução, que leva a diminuição do valor do *bandgap* (GANOSE e SCANLON, 2016; SARANGI; PRADHAN; SAMAL, 2018), entretanto, ao se dopar com Pb²⁺, o dopante está gerando buracos e aumentando a desordem e o número de estados *intrabandgap* próximos a banda de valência, conforme análise da energia de Urbach, desta forma a banda é deslocada para cima, causando a diminuição de *bandgap* observada. A Figura 30 traz uma representação qualitativa do deslocamento das bandas com a variação da dopagem com Pb nos dois estados de oxidação.

Figura 30 - Representação qualitativa do deslocamento das bandas com a variação da dopagem com (a) Pb^{4+} e (b) Pb^{2+} .



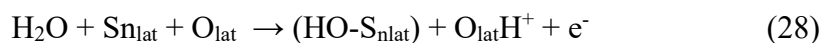
Fonte: Adaptado de GANOSE e SCANLON (2016).

6.2.3 – Propriedades elétricas

Para investigação das propriedades elétricas dos filmes, inicialmente foi realizado a medida da corrente elétrica em função da tensão, em condições ambiente. Também foram realizadas medidas em vácuo (da ordem de 5×10^{-5} torr), nas temperaturas de 150 e 300K.

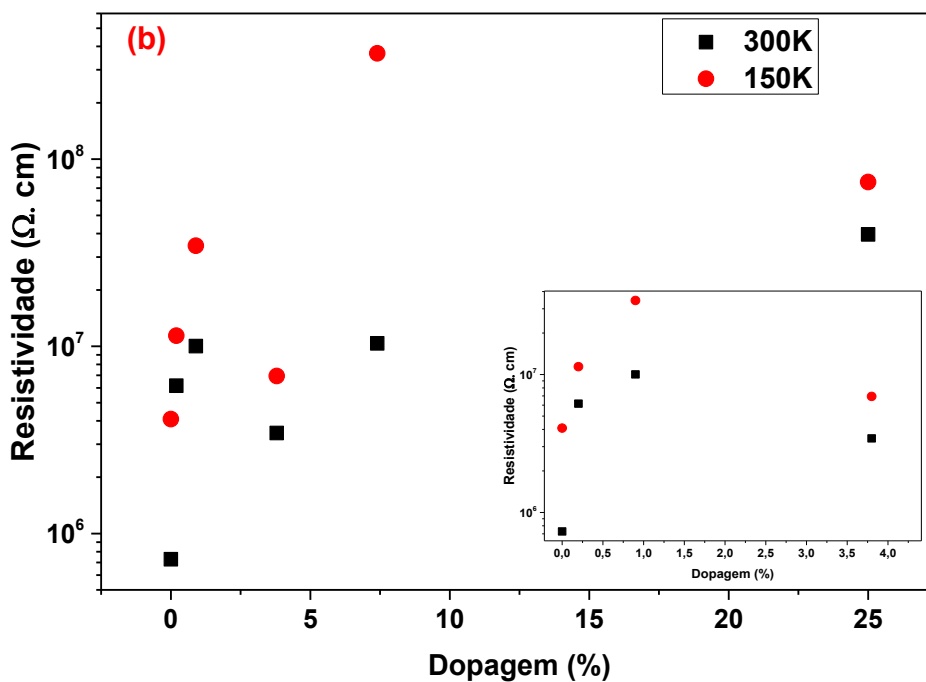
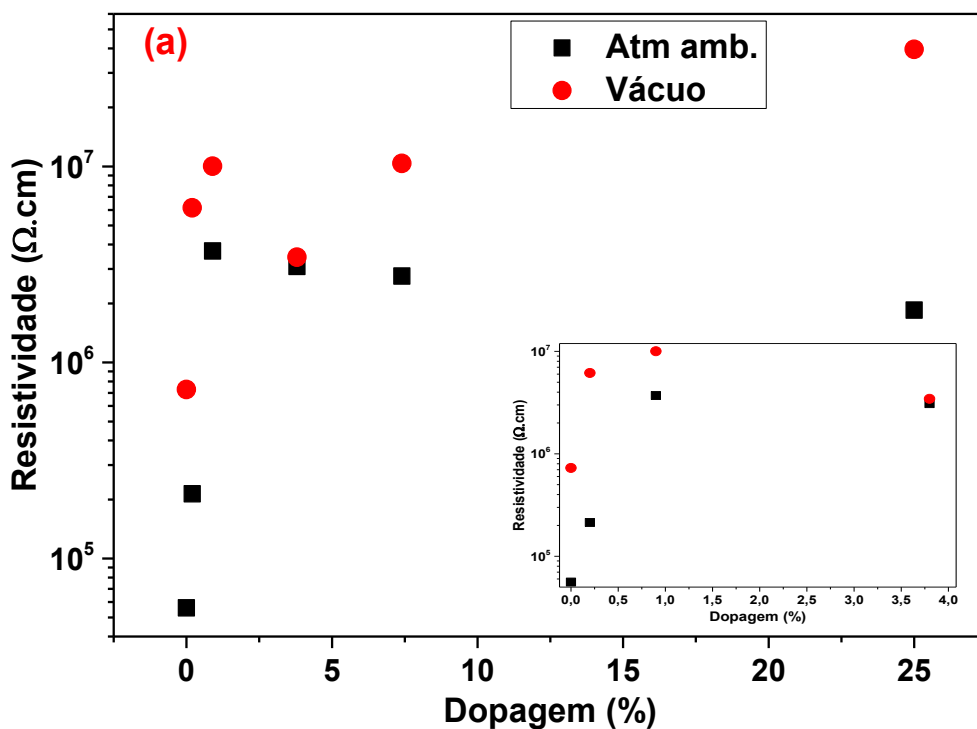
A Figura 31(a) apresenta os valores de resistividade em 300K em atmosfera ambiente e em vácuo, calculados a partir da medida de $I \times V$ e das equações da seção 4.3.1. Existe um aumento da resistividade para os filmes dopados, resultado este que contribui para a hipótese levantada anteriormente, na qual o chumbo estaria entrando no estado de oxidação $2+$ na matriz, agindo como aceitador e diminuindo a condutividade.

Também podemos observar um aumento na resistividade das amostras quando em vácuo. Para explicar esse fenômeno, não muito comum para SnO_2 , temos que moléculas de água quando presentes na superfície do filme, agem de forma a fornecer elétrons para o material (SERIN, 2006) conforme a equação 28 abaixo. Essas moléculas de água, quando retiradas da superfície dos filmes, levam a uma diminuição da condutividade devido à perda desses elétrons, o que explicaria o resultado observado (YAMAZOE et al, 1979).



Já a diminuição da resistividade com a temperatura observado na Figura 31(b), é típico de semicondutores, como apresentado na seção 3.1, mas assim como na Figura 31(a), as amostras dopadas continuam apresentando maior resistividade.

Figura 31 – Resistividade dos filmes de SnO₂ em função da % de dopagem para (a) diferentes atmosferas e para (b) diferentes temperaturas. Detalhe: ampliação do gráfico para o intervalo de 0 a 3,8at% de dopagem com chumbo.



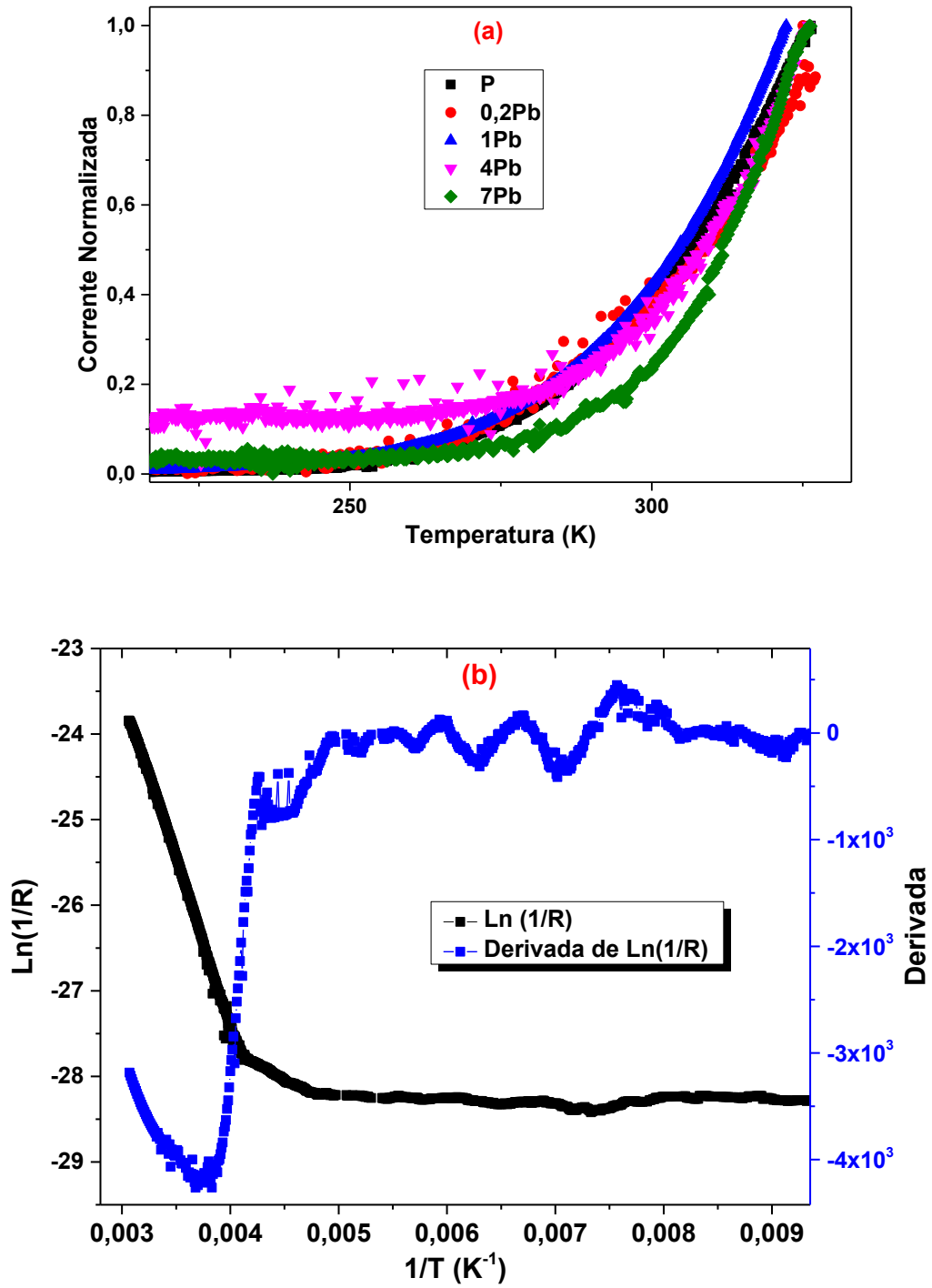
Fonte: do Autor.

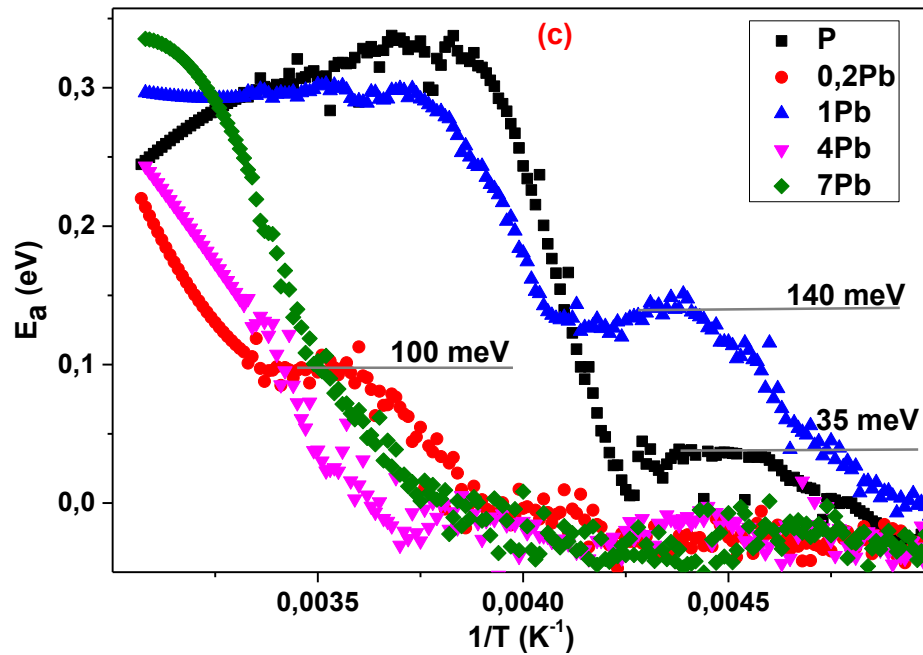
De modo a dar continuidade à investigação das propriedades elétricas dos filmes e do efeito da dopagem com Pb em SnO₂, foi realizada medida de corrente em função da temperatura em um intervalo de 30 a 320K (variando 6K por minuto), sendo aplicada uma tensão de 100 V e coletada a corrente a cada 0,2K, sendo esses dados apresentados na Figura 32. Ainda que a medida seja feita em regime dinâmico e, portanto, de não-equilíbrio, a variação de temperatura é lenta de modo que a variação da resistividade pode ser analisada de modo quantitativo. O comportamento obtido é praticamente o mesmo para todos os filmes, uma corrente constante até 250K, com um aumento visível na corrente a partir desta temperatura.

Considerando que o semiconductor pode ser degenerado, existe uma série de estados *intragap* que se prolongam até a banda de condução (Figura 18 (b)). A fim de analisar melhor os dados, foi obtido o valor da resistência conforme a equação 12 e, por meio de um software desenvolvido pelo mestrando Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini, foi calculada a derivada da equação 19 tomando um conjunto de 5 pontos (0,5K) e obtida a energia de ativação. Com isso, foi possível observar que para algumas das amostras o crescimento da energia de ativação, até o momento que ela fica constante, ou seja, até o momento que a energia de ativação máxima (E_{max}) é obtida, conforme o exemplo da Figura 21.

Um exemplo do método utilizado é apresentado na Figura 32(b), na qual em preto temos $\ln(1/R)$ em função de $1/T$, e em azul a derivada dessa função em relação a $1/T$ também, é importante salientar que a curva preta não é linear, mas sim tem derivada com módulo ligeiramente decrescente com o inverso da temperatura, levando a um aumento no valor absoluto da inclinação, já que a mesma é negativa (derivada é a curva azul). As energias de ativação encontradas para as amostras estão apresentadas em função da $1/T$ na Figura 32(c).

Figura 32 – (a) gráfico de corrente normalizada (em função do máximo de corrente para cada amostra) em função da temperatura, (b) exemplo do método de cálculo da energia de ativação aplicado na amostra P e (c) energia de ativação para as amostras.





Fonte: do Autor.

Na Figura 32(c) é possível observar que para as amostras P, 0,2Pb e 1Pb houve um intervalo de temperatura em que a energia de ativação ficou praticamente constante (delimitado pela linha cinza na figura), e logo em seguida voltou a aumentar novamente. A energia de ativação de 35 meV obtida para a amostra P está próximo da energia do 1º nível de ionização de vacâncias de oxigênio (JARZEBSKI e MARTON, 1976; SAMSON e FONSTAD, 1973) e essa energia aumenta para as dopagens de 0,2 e 1at%, e deixa de ser observada para dopagens superiores.

Também é possível observar na Figura 32(c) a existência de uma energia de ativação máxima entre 0,3 e 0,35 eV, em específico para as amostras P, 1Pb e 7Pb. Essa energia de ativação pode estar associada a vacâncias de oxigênio no contorno de grão, sendo necessária uma energia maior para ionizar esses defeitos. RAVARO (2013) mostrou que a maior parte das vacâncias no SnO₂ estão localizadas no contorno de grão, o que explicaria o aumento considerável de corrente ao atingir a energia para ionizar esses defeitos.

A Tabela 5 apresenta os maiores valores de energia de ativação obtidos para os filmes durante a medida, entretanto, somente as amostras P, 1Pb e 7Pb apresentaram um pico máximo de energia.

Tabela 5 – Energia de ativação;

Amostra	Energia de ativação máxima (meV)
P	335
0,2Pb	223
1Pb	299
4Pb	245
7Pb	336

Fonte: do Autor.

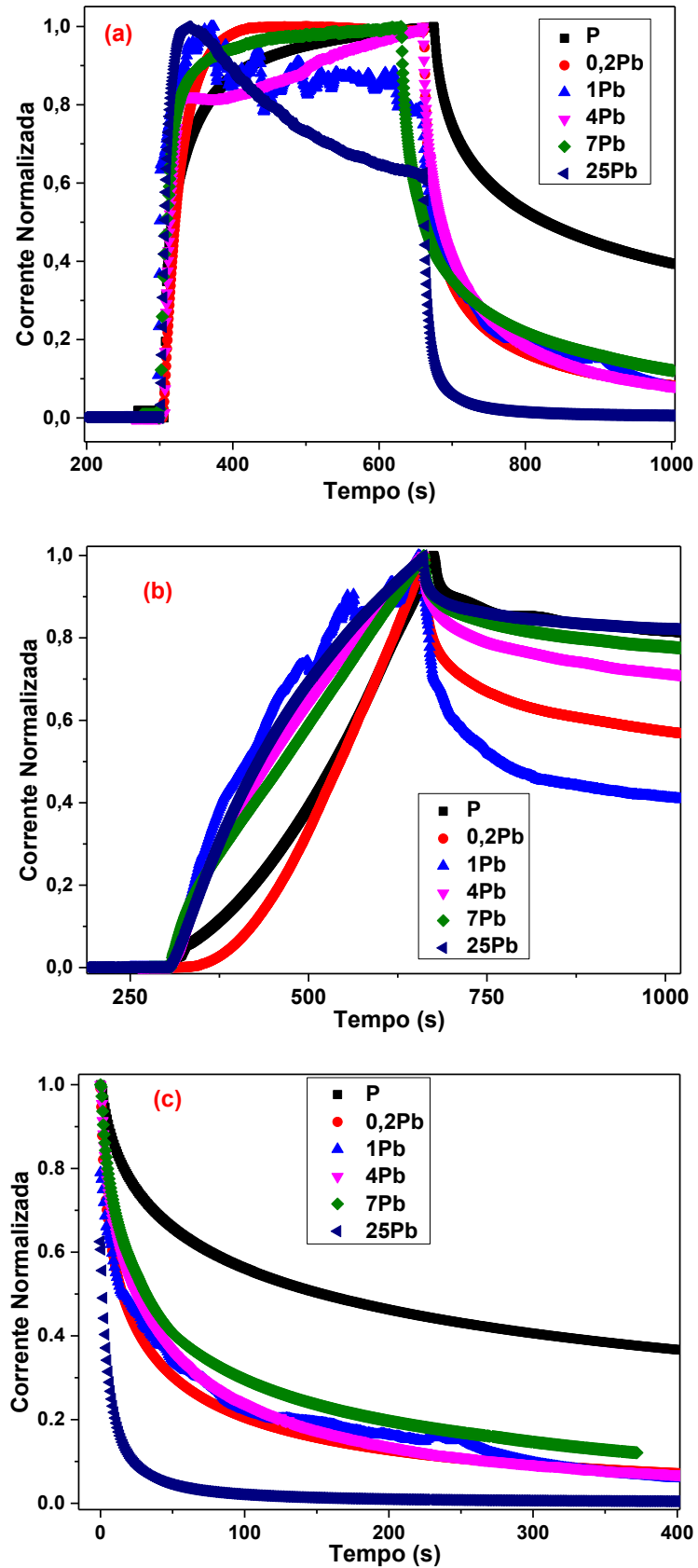
6.2.4 – Propriedades de fotocondutividade

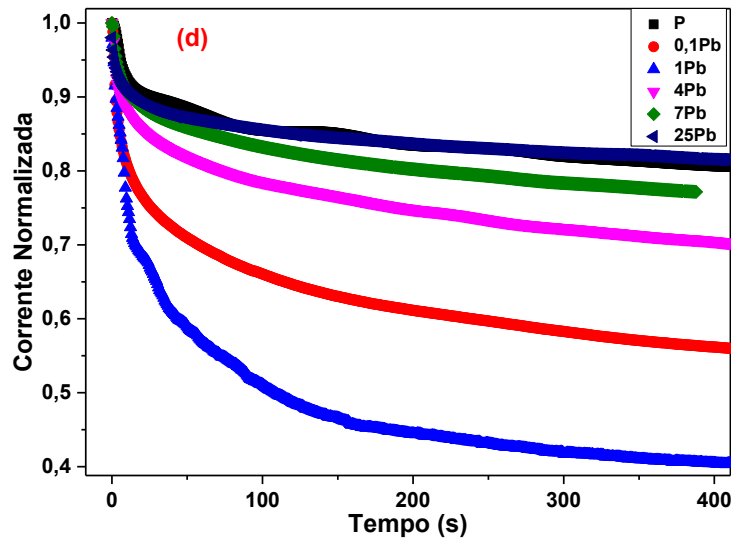
Excitação fotoinduzida e decaimento de condutividade vêm sendo aplicada como forma de caracterizar e estudar defeitos que exibem algum tipo de relaxação da rede (SCALVI e Bueno, 2020). Em geral, a relaxação da rede para o SnO₂ está ligada ao fenômeno de fotocondutividade persistente (PPC) (GERALDO *et al*, 2005). PPC acontece quando o material apresenta uma diminuição considerável na resistência elétrica quando excitado com alguma fonte de luz e, após essa fonte de energia ser retirada, a baixa resistência se mantém (ou muda muito pouco) em um intervalo considerável de tempo. Esse tipo de comportamento tende a aparecer mais em baixas temperaturas (MORAIS, 2003).

Para investigação das propriedades eletro-ópticas de SnO₂ dopado com chumbo, foram feitas medidas de decaimento da corrente durante e após fotoexcitação com um laser de HeCd (325nm - 3,8 eV). Sendo também usado para excitação um LED InGaN (pico em 450nm – 2,8 eV). Levando em consideração os valores de *bandgap* indiretos apresentados na tabela 4, a única fonte que irá fornecer energia para gerar pares elétron-buraco em todos os filmes é o laser de HeCd, entretanto, a excitação com LED pode ser capaz de excitar elétrons em níveis *intrabandgap*.

A Figura 33 apresenta os valores normalizados de corrente durante a excitação com o laser de HeCd e o decaimento da corrente após o fim da excitação para as temperaturas de 300 e 150K. Para facilitar a análise dos dados, foi separado o decaimento da corrente, sendo apresentado isoladamente nas Figuras 33 (c) e (d).

Figura 33 – Medidas de excitação e decaimento da corrente fotoexcitada com laser HeCd em (a) 300 K e (b) 150 K. Decaimento da corrente em (c) 300 K e (d) 150 K.





Fonte: do Autor.

Podemos observar na Figura 33(a) que em 300 K todos os filmes tiveram uma rápida excitação com o laser de HeCd, e uma saturação da corrente pouco depois (com exceção amostra 25Pb). Inicialmente, temos que a geração de pares elétron-buraco e ionização de defeitos ocorre quase instantaneamente, levando ao aumento abrupto de corrente, entretanto, após esse efeito inicial, recombinação e captura dos elétrons por defeitos levam a um equilíbrio entre a geração e recombinação de portadores, causando a saturação da corrente. A amostra 25Pb possui uma alta densidade de defeitos, o que provavelmente leva a uma alta taxa de recombinação, maior que a taxa de emissão, causando o efeito observado na Figura 33(a), em que a corrente começa a diminuir, mesmo com o laser de HeCd ainda incidindo sobre a amostra. VIEIRA *et al* (2021) observou um comportamento similar para filmes finos de ZnO, mostrando que essa diminuição na corrente estava associada a recombinação de buracos fotoexcitados e moléculas de oxigênio ionizadas presentes na superfície.

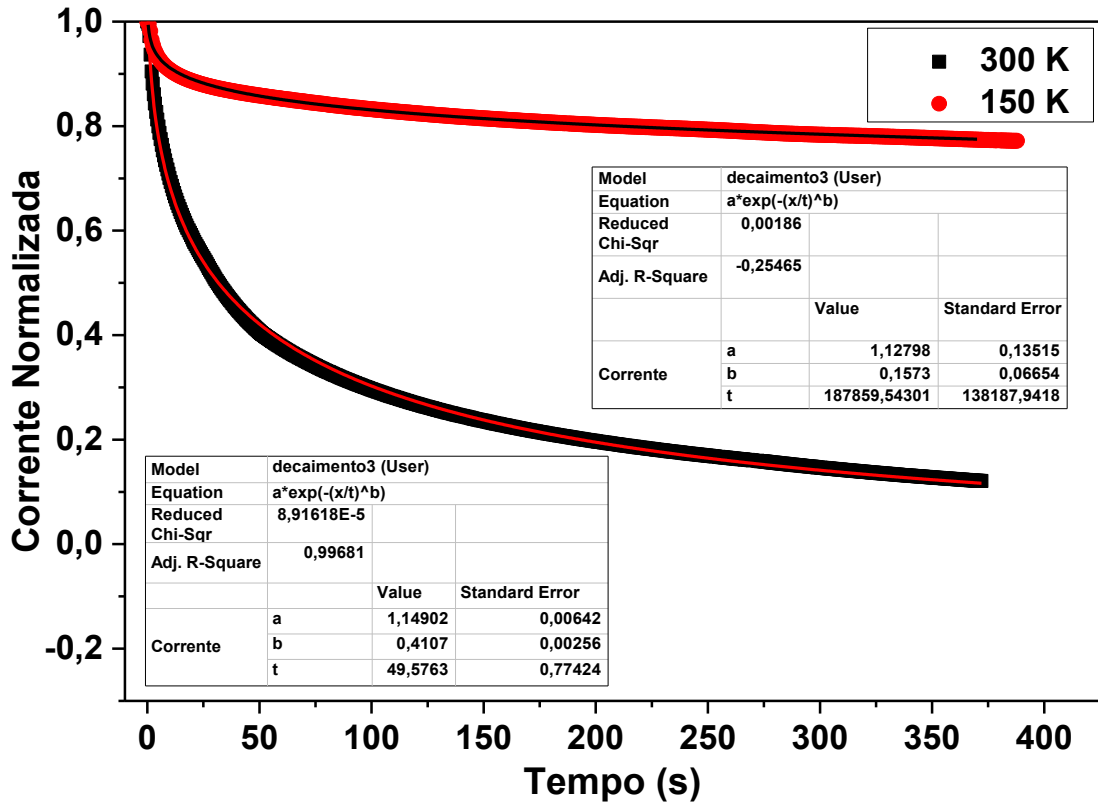
Os filmes excitados com o laser de HeCd em 150 K apresentaram um aumento menos abrupto na corrente, não existindo um ponto de saturação durante a medida; temos que o processo de geração e recombinação está presente em toda a excitação, mas a taxa de geração ainda é maior, o que leva ao aumento gradual da corrente fotoexcitada.

Quanto ao decaimento após a excitação com laser HeCd, os filmes apresentaram um decaimento mais abrupto em 300K (Figura 33(c)), principalmente a amostra 25Pb, entretanto com a diminuição da temperatura os filmes dopados passaram a apresentar um decaimento menos acentuado (Figura 33(d)), de forma que as amostras 7Pb e 25Pb, juntos da amostra P, apresentaram um efeito de fotocondutividade persistente.

Já foi reportado que o SnO₂ apresenta fotocondutividade persistente (PPC) para um determinado intervalo de temperatura (SCALVI e BUENO, 2020). A origem deste comportamento não é bem compreendida ainda (COSTA et al, 2020), uma possível explicação é associado a defeitos metaestáveis, onde, com a excitação, defeitos profundos são convertidos em defeitos rasos através de relaxações induzidas na rede, com isso, os elétrons livres passam a ter um tempo de vida maior, levando ao efeito de fotocondutividade persistente (COSTA et al, 2020; QUEISSER e HALLER, 1998; LIN et al, 1990). Quando os elétrons são recapturados, parte de sua energia é utilizada para que haja relaxação da rede. Essa relaxação está relacionada a uma mudança de posição do íon em relação a sua estrutura local. Um caso bem conhecido é o defeito conhecido como centro DX em GaAs, onde o íon do dopante Si, originalmente substitucional, captura 2 elétrons e se move ao longo da direção <111> indo se alojar numa posição intersticial (CHADI e CHANG, 1989), e o defeito se torne mais localizado, ficando em um nível de energia mais profundo (SCALVI e BUENO, 2020).

A energia de captura apresentada nas equações 23 e 26 está relacionada com a energia necessária para que haja essa relaxação da rede. Essa energia de captura (E_{cap}) para as amostras foi calculada através da equação 23, que leva em consideração a barreira de potencial entre grãos e a equação 26, que obtém E_{cap} sem necessidade de ter que considerar a barreira potencial de contorno de grão. O tempo de relaxação (τ) utilizado na equação 26 foi obtido com o auxílio do software Origin, conforme apresentado na Figura 34. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 6.

Figura 34 – Exemplo da obtenção do tempo de relaxação com o auxílio do software Origin9.1 Pró. Os pontos são os dados experimentais, as linhas contínuas e mais finas são as curvas obtidas pelo programa tendo como base a equação 26, nos quadrados os parâmetros de ajuste das equações.



Fonte: do Autor.

Tabela 6 – E_{Cap} obtido utilizando as equações 23 e 26 para excitação com laser de HeCd.

Amostra	E_{Cap} – eq. 26 (eV)	E_{Cap} – eq. 23 (eV)
P	0,19	-0,006
0,2Pb	0,085	0,002
1Pb	0,011	-0,03
4Pb	0,167	0,013
7Pb	0,21	0,018
25Pb	0,381	0,088

Fonte: do Autor.

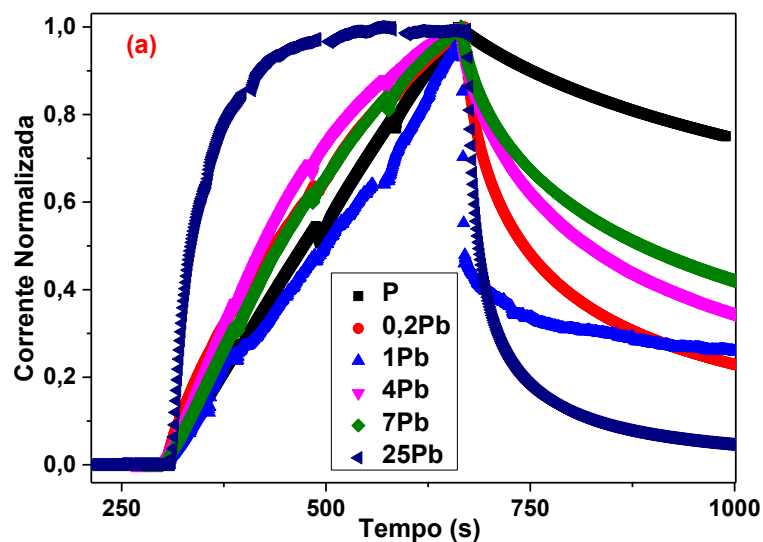
Podemos observar que E_{Cap} diminuiu para pequenas dopagens, chegando a ficar negativa, sendo consequência da subtração da energia de 30 meV referente a barreira de potencial apresentada na equação 23 (terceira coluna na tabela 6), sendo necessário uma menor energia para os elétrons serem recapturados do que para vencer a barreira, já que no modelo

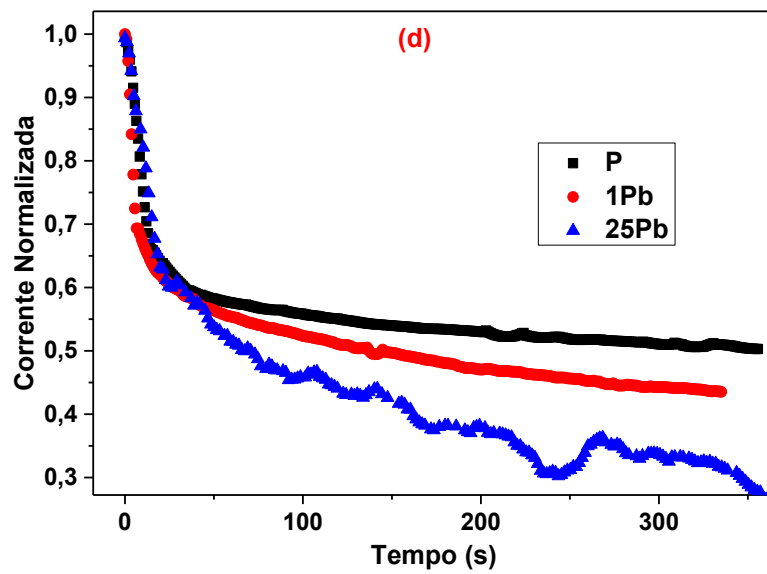
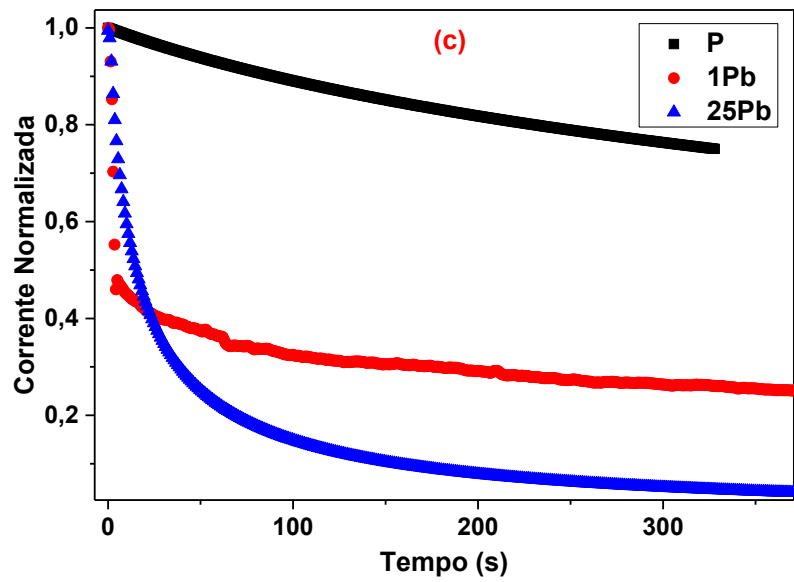
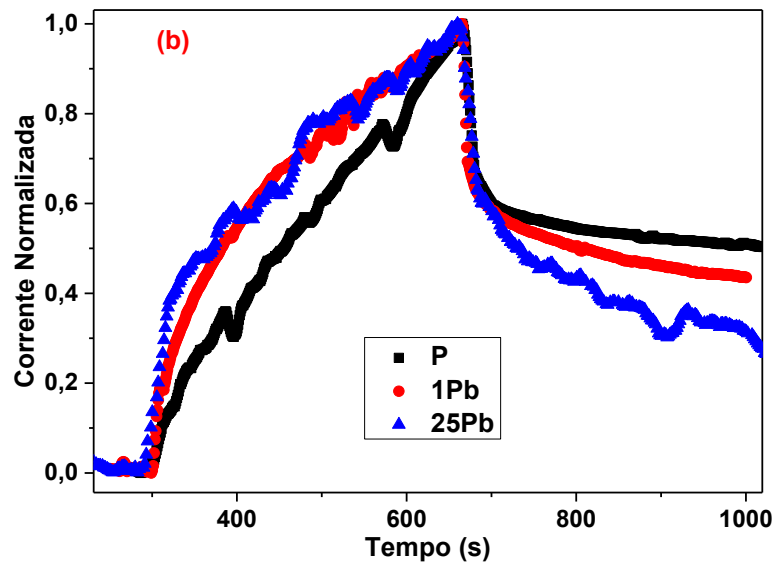
que leva à equação 23 não é possível separar as contribuições da captura de elétrons do espalhamento no contorno de grão para o transporte elétrico. Para maiores dopagens E_{Cap} voltou a crescer, ficando maior que a do SnO₂ não dopado. Aqui novamente podemos observar a existência de duas tendências de comportamento, sendo que para dopagens até 1% temos uma diminuição de E_{cap} e para dopagens acima de 1% temos um aumento de E_{cap} .

Sendo assim, para a excitação com HeCd, podemos supor que em 300 K os filmes dopados apresentam um decaimento mais abrupto, o que pode estar acontecendo devido a captura estar sendo facilitada pela agitação térmica e pela distribuição de energia dos elétrons acima da banda de condução ter sido deslocada para valores maiores de energia a 300K, ou ainda, os elétrons podem estar sendo capturados sem relaxação alguma. Além disso, o decaimento dos filmes dopados se torna menos abrupto com a diminuição da temperatura, de tal forma que as amostras P, 7Pb e 25Pb apresentaram um certo grau de PPC em 150K. É importante observar que pela energia de captura das amostras 7Pb e 25Pb serem maiores, o PPC pode ser mais estável para essa, mostrando potencial aplicabilidade deste material em situações que exijam uma baixa temperatura.

Diferentemente da excitação com o laser de HeCd, quando utilizado o LED, por este possuir uma energia menor (2,8 eV), não haverá a geração de pares elétron-buraco (com exceção da amostra 25Pb), sendo o aumento da corrente observado devido a um aumento de portadores pela ionização de defeitos. Os resultados de fotoexcitação com LED estão apresentados na Figura 35.

Figura 35 – Medidas de excitação e decaimento da corrente fotoexcitada com LED de InGaN em (a) 300 K e (b) 150 K. Decaimento da corrente em (c) 300 K e (d) 150 K.





Fonte: do Autor.

A excitação com o LED em 300 K levou a um aumento da corrente fotoexcitada praticamente linear para quase todas os filmes, com exceção da amostra 25Pb, que apresentou um aumento exponencial de corrente, sendo a que apresentou menor *bandgap* (2,89 eV). Devemos mencionar aqui que o LED não tem emissão pontual, mas sim uma faixa de emissão de 440 a 460 nm (com pico em 450nm), desta forma, temos que possivelmente a excitação com o LED, junto com a energia térmica, está conseguindo gerar pares elétron-buraco ao ionizar elétrons que estavam localizados mais ao topo da banda de valência.

Quanto ao decaimento, o filme de SnO₂ sem dopagem apresentou uma queda bem suave, dando indícios de PPC em temperatura ambiente (300 K), entretanto esse efeito é perdido com a diminuição da temperatura.

É importante salientar que em 150K, nem todos os filmes apresentaram mudança significativa na corrente para a excitação com LED, desta forma, somente as amostras P, 1Pb e 25Pb que apresentaram mudanças que são mostradas na Figura 34(d). O comportamento obtido foi praticamente o mesmo para as amostras apresentadas no gráfico, incluindo a amostra 25Pb, que possivelmente não está mais tendo geração de pares elétron-buraco com a diminuição da temperatura.

A variação da energia de captura também foi calculada através da equação 26 para os filmes excitados com LED, entretanto foi realizado o cálculo somente para as amostras P, 1Pb e 25Pb que apresentaram excitação em 150K. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - E_{Cap} obtido utilizando as equações 26 para excitação com o LED de InGaN.

Amostra	E_{Cap} (eV)
P	-0,389
1Pb	0,222
25Pb	0,07

Fonte: do Autor.

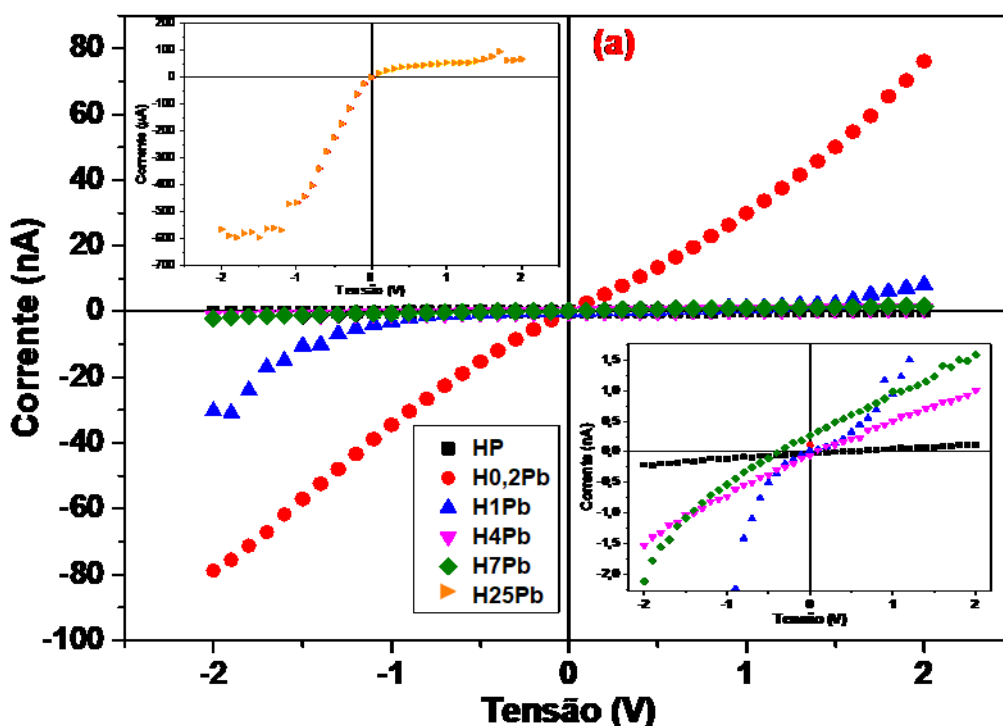
É interessante notar que a amostra de SnO₂ sem dopagem apresentou uma energia de captura negativa, acontecendo o inverso do que aconteceu com a excitação com o laser de HeCd. Provavelmente, no caso da amostra P, a energia do LED sozinho não é o suficiente para ionizar os defeitos e ainda converter os defeitos profundos em rasos, sendo necessária a contribuição da energia térmica também. Desta forma, em temperatura ambiente conseguimos ter a conversão dos defeitos e observamos o PPC na Figura 33, entretanto, com a diminuição

da temperatura e conseqüentemente da energia térmica, tem-se a perda do efeito, o que leva a obtenção da energia de captura negativa apresentada na tabela 7. Outra possibilidade seria que a barreira de potencial seja maior do que a energia de captura, desta forma, pela equação 23, teríamos como resultado um valor negativo.

6.3 – Resultados para a Heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$.

Heteroestruturas formadas pelo acoplamento de filmes finos de TiO_2 e $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ foram produzidas conforme apresentado na seção 4.3, e então submetidas a caracterização elétrica. Medidas de IxV foram realizadas utilizando os contatos na configuração vertical conforme a Figura 14, sendo o pólo negativo aplicado no $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ e o positivo no TiO_2 . Os valores obtidos estão apresentados na Figura 36. Para facilitar a leitura, as heteroestruturas serão identificadas pelo filme de SnO_2 utilizado, de forma que a nomenclatura será as utilizadas anteriormente para os filmes de SnO_2 precedidos pela letra H, por exemplo, a heteroestrutura feita pela combinação de TiO_2 e SnO_2 dopado com 7at% de chumbo terá a nomenclatura H7Pb.

Figura 36 – Medida de IxV para as heteroestruturas. O detalhe na direita inferior é uma aproximação para melhor visualização das heteroestruturas com baixa corrente. O detalhe na esquerda superior é a medida de IxV para a heteroestrutura H25Pb que apresentou corrente elétrica muito superior.

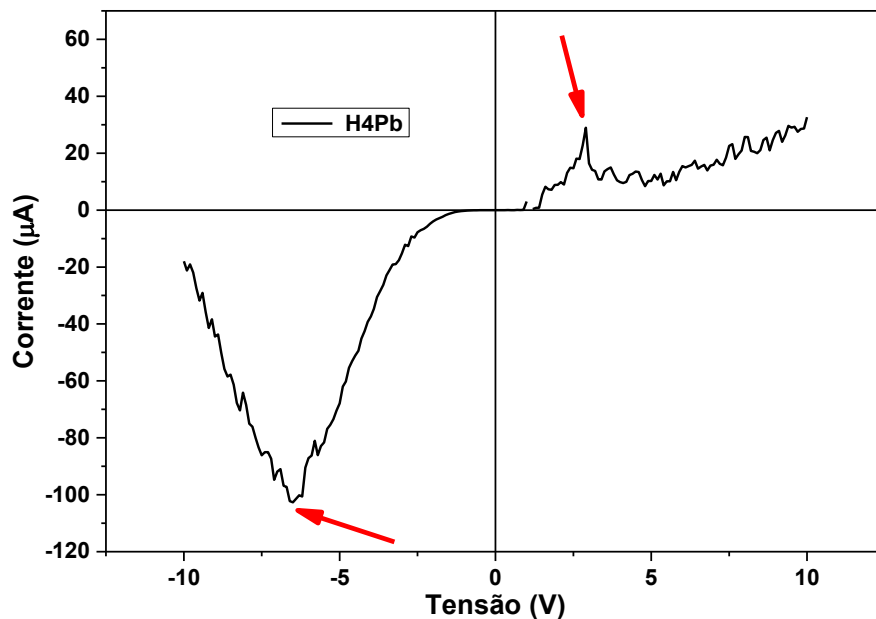


Fonte: do Autor.

Para o intervalo de varredura utilizado, a maioria das heteroestruturas apresentou um comportamento linear, com exceção das H1Pb e H25Pb, que apresentaram um comportamento retificador, similar à de um diodo.

A fim de investigar as heteroestruturas que apresentaram comportamento linear, novas medidas foram realizadas nestas heteroestruturas, com um intervalo de varredura maior. O resultado obtido está apresentado na Figura 37. As heteroestruturas HP e H0,2Pb continuaram apresentando um comportamento linear para maiores tensões, entretanto a H4Pb também apresentou um comportamento típico de diodo para maiores tensões, além de apresentar um efeito localizado de resistência diferencial negativa, indicado pelas setas vermelhas na figura 37, o que significa que mesmo para tensão aplicada crescente o valor da corrente volta a diminuir. O resultado obtido está apresentado na Figura 37. Esse comportamento é muito similar ao observado em capacitores ferroelétricos (metal-ferroelétrico-metal (MFM)) (FUJISAKI; ISHIWARA; FUJISAKI, 2007).

Figura 37 – Medida de IxV para a heteroestrutura H4Pb. As setas indicam onde existe o efeito de resistência diferencial negativa.

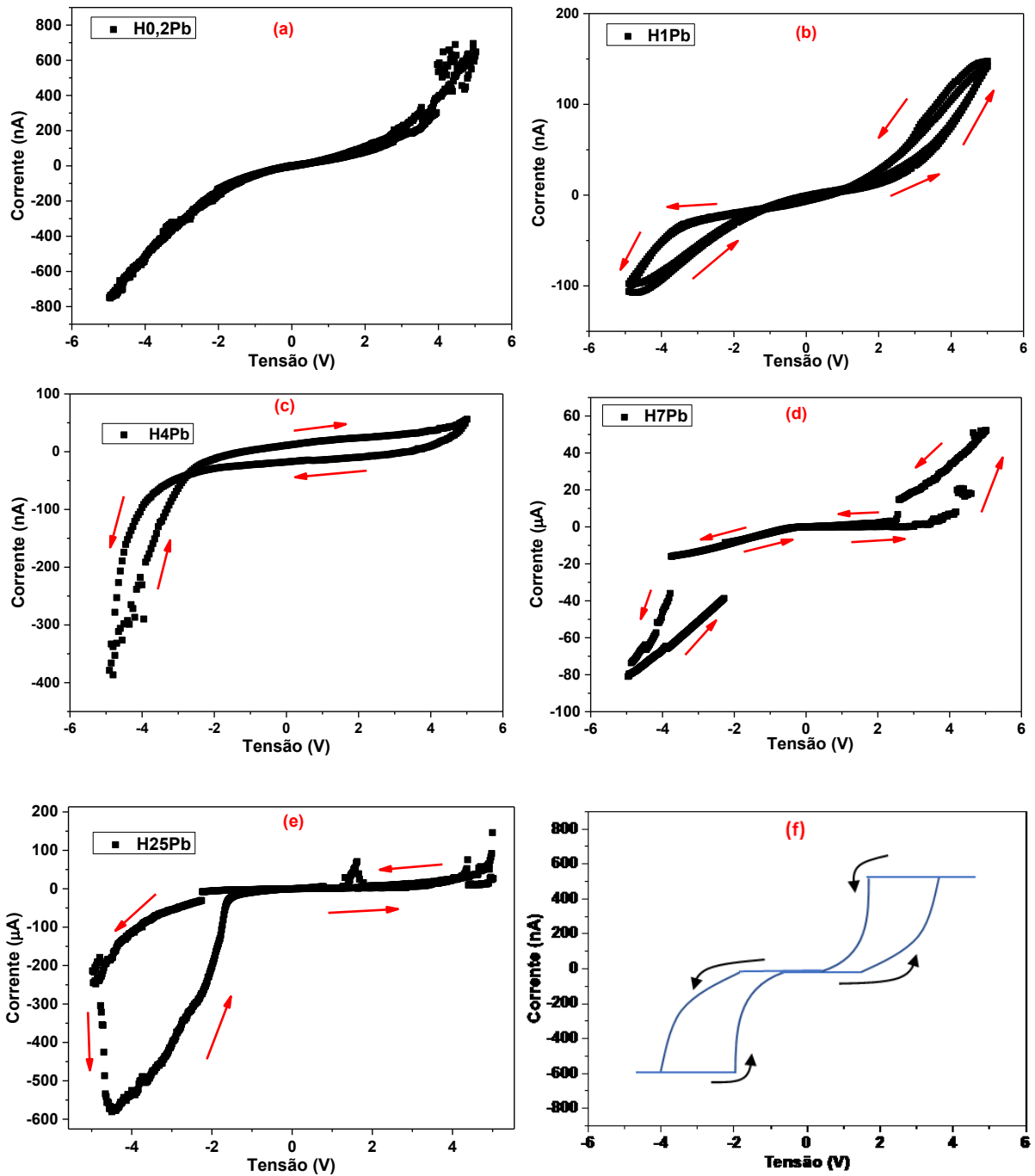


Fonte: do Autor

A partir disso, medidas de voltametria cíclica foram realizadas para as heteroestruturas com SnO₂ dopado e são apresentadas na Figura 38. Podemos observar que para uma dopagem a partir de 1at% existe um comportamento onde a curva de IxV começa a “abrir” dependendo do sentido de aplicação da tensão, apresentando um comportamento similar à de um diodo ferroelétrico comutável (*switchable ferroelectric diode*), cujo comportamento típico é

mostrado na Figura 38(f), adaptado S. HONG et al (2013), principalmente para as heteroestruturas H7Pb e H25Pb.

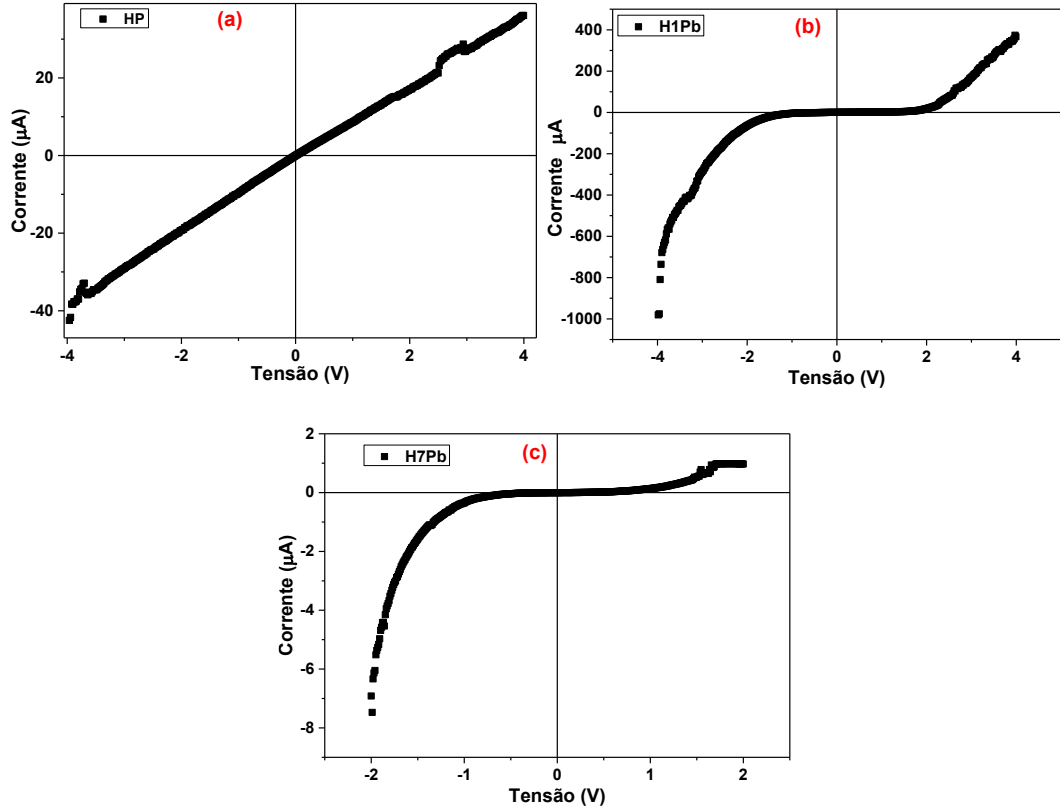
Figura 38 – Medidas de Voltametria cíclica para as heteroestruturas (a) H0,2Pb, (b) H1Pb, (c) H4Pb, (d) H7Pb e (e) H25Pb. As setas em vermelho indicam o sentido da corrente. Em (f) temos um comportamento típico de um diodo ferroelétrico comutável, adaptado de HONG et al. (2013).



Fonte: Do autor.

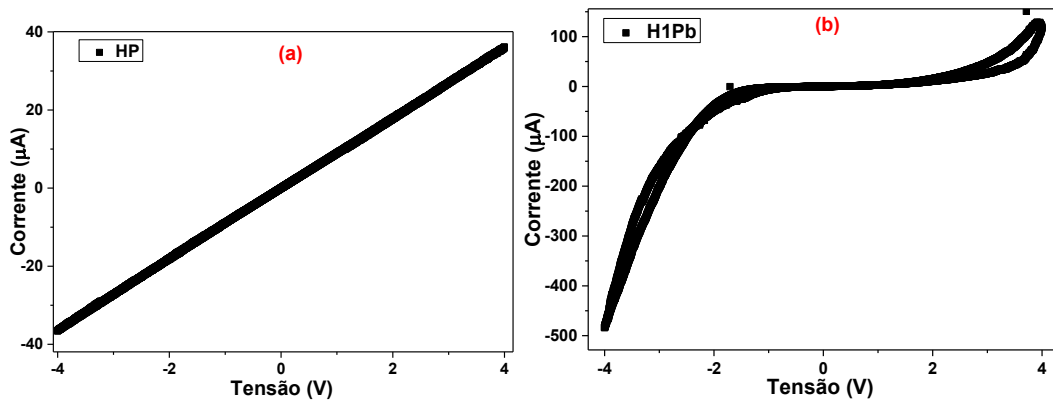
A fim de avaliar e confirmar esses resultados, três novas heteroestruturas foram produzidas utilizando filmes de SnO₂ puro, dopado com 7% e com 25%. As medidas de IxV e voltametria cíclica realizadas estão apresentadas na Figura 39 e 40, respectivamente.

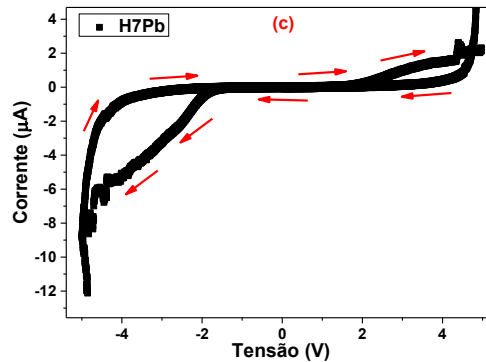
Figura 39 – Medida de IxV para as heteroestruturas HP, H1Pb e H7Pb.



Fonte: Do autor.

Figura 40 – Medidas de Voltametria cíclica para as heteroestruturas HP, H1Pb e H7Pb.





Fonte: Do autor.

Analisando as medidas de IxV das figuras 36 e 39, é possível observar que existe a tendência de um comportamento retificador reproduzível para as heteroestruturas com maiores dopagens. Este efeito pode estar acontecendo pela formação de uma barreira de depleção na interface entre os filmes, similar a dispositivos baseados em estruturas híbridas entre metais e junções n^+n ou nn^- (RUSU; BULUCEA; POSTOLACHE, 1977; COLEMAN; IRVIN; SZE, 1971; LINDEN, 1976; SZE e LI, 2021), pois com o Pb^{2+} entrando como substitucional a Sn^{4+} na matriz e diminuindo a concentração de elétrons livres, devido ao comportamento aceitador do dopante, tornando o semiconductor tipo n^- , faz com que a diferença de carga na interface $TiO_2/Pb_xSn_{1-x}O_2$ seja maior, influenciando na formação da barreira de potencial e na espessura da camada de depleção, dando origem ao efeito retificador.

Quanto a possível formação de uma barreira Schottky, no acoplamento da camada metálica de Al, uma forma de evitá-la é através da formação de um contato ôhmico, que para semicondutores tipo-n ocorre quando a função trabalho do metal é menor que a função trabalho do semiconductor (KAO, 2004). Temos que a função trabalho do alumínio é cerca de 4,1 eV (HÖLZL e SCHULTE, 1979), enquanto a função trabalho do TiO_2 é próximo a 5eV (SETVIN *et al*, 2017; MARQUES e JASIENIAK, 2017) e do SnO_2 é em torno de 4,2 eV (LIU *et al*, 2013). Desta forma não é esperado formar uma barreira Schottky entre o alumínio e os dois semicondutores usados, explicando o comportamento ôhmico para a heteroestrutura feita com o SnO_2 sem dopagem e o TiO_2 (Figura 39 (a)). Quanto as amostras dopadas, considerando que para maiores dopagens o chumbo entra como aceitador, espera-se uma diminuição no nível de Fermi, de forma que a função trabalho do SnO_2 dopado tende a ser ainda maior, dificultando ainda mais a formação da barreira Schottky, já que as funções trabalho dos dois óxidos se tornariam mais próximas.

As medidas de voltametria cíclica apresentadas na figura 40 possuem certa semelhança com as medidas obtidas para as primeiras heteroestruturas, entretanto o comportamento é ligeiramente diferente de um diodo ferroelétrico comutável (indicado pelas setas em vermelho), desta forma ainda é necessário mais estudos em relação a heteroestrutura antes de quaisquer hipóteses, porem o comportamento ôhmico para a heteroestrutura HP e retificador para as heteroestrutura H1Pb e H7Pb ficaram evidentes, corroborando para os argumentos do parágrafo anterior.

Os resultados mostrados na figura 38 despertaram atenção pela semelhança com resultados que foram obtidos para a homoestrutura de SnO₂:4%Sb/ SnO₂:1%Er, trabalhada durante o final da graduação de início do mestrado, culminando na publicação de um artigo (DOS SANTOS et al, 2019). O trabalho consistiu na produção e caracterização de filmes finos de SnO₂ dopados com 4% Sb⁵⁺ e 1% Er³⁺, formando a homoestrutura SnO₂:4%Sb/SnO₂:1%Er.

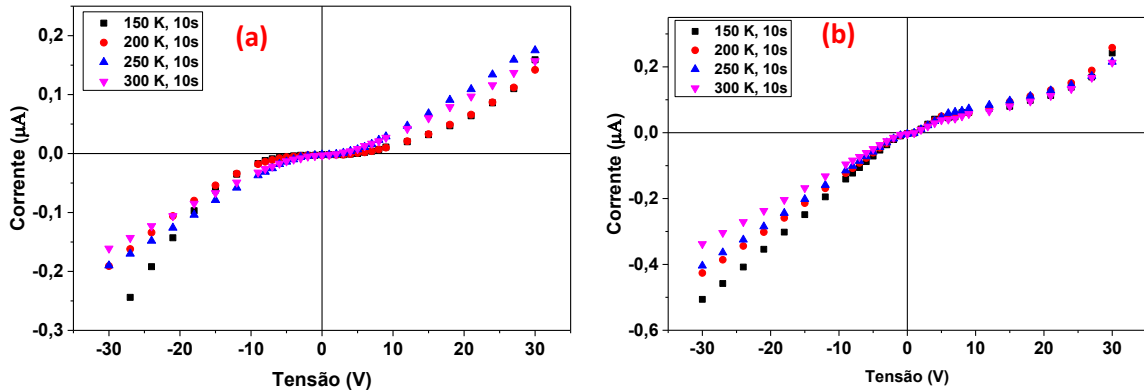
Os filmes foram depositados pela técnica *sol-gel-dip-coating*. A temperatura do substrato foi variada durante a deposição, de forma a se estudar a influência desta nas propriedades elétricas dos filmes. Foram depositados filmes com substratos nas temperaturas de 25°C e 90°C. A Tabela 8 traz algumas informações quanto aos parâmetros de deposição das homoestruturas. Medidas de corrente em função da tensão para diferentes temperaturas e Voltametria cíclica das homoestruturas são apresentadas nas Figuras 41 e 42 respectivamente.

Tabela 8 – Ordem de deposição das homoestruturas, temperatura do substrato, número de camadas e temperatura de tratamento térmico intermediário (Ti) e final (Tf).

Homoestrututura	Filme 1	Filme 2	Temperatura do substrato (°C)	Nº Camadas	Temperatura Ti (°C)	Temperatura Tf (°C)
Sb/Er:F	4at%Sb:SnO ₂	1at%Er:SnO ₂	25,0	2	350	450
Sb/Er:Q	4at%Sb:SnO ₂	1at%Er:SnO ₂	90,0	2	350	450

Fonte: Adaptado de (DOS SANTOS et al, 2019)

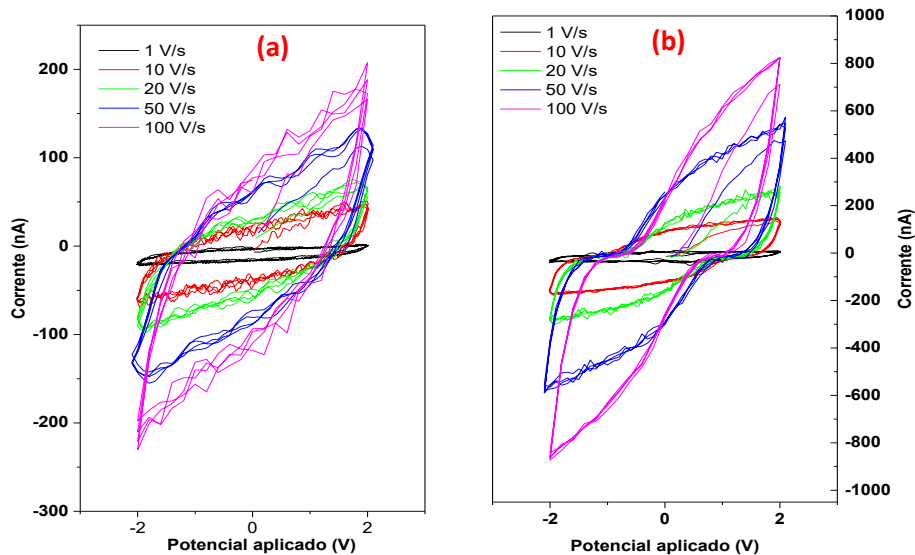
Figura 41 - Corrente em função da tensão para diferentes temperaturas: (a) Sb/Er:F e (b) Sb/Er:Q. As medidas foram tomadas após 10 segundos da aplicação da tensão, a fim de estabilizar os valores antes da coleta dos dados.

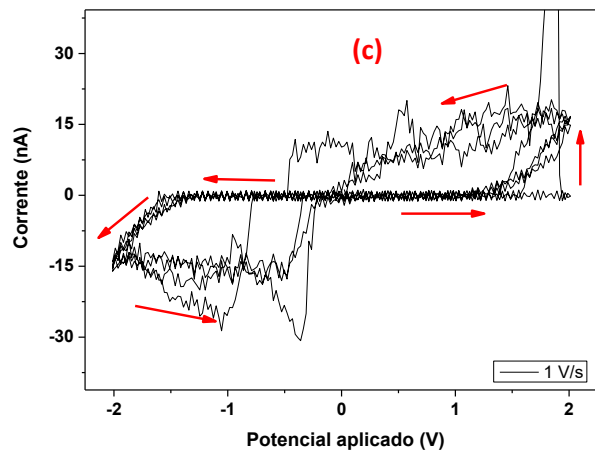


Fonte: do Autor.

As homoestruturas apresentaram um leve comportamento retificador, pois ao se fazer a junção dos filmes $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ e $\text{SnO}_2:1\%\text{Er}$, forma-se uma pequena barreira de potencial na região da interface, pois ainda que se trate do mesmo material, a posição do nível de Fermi é levemente distinta, devido as diferentes dopagens.

Figura 42 – Medida de Voltametria cíclica para a homoestrutura (a) Sb/Er:F e (b) Sb/Er:Q. Em (c) temos a voltametria cíclica para a homoestrutura Sb/Er:Q para uma menor velocidade de varredura.





Fonte: Adaptado de (DOS SANTOS *et al*, 2019)

Assim como apresentado na Figura 36 para a heteroestrutura $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2/\text{TiO}_2$, a homoeestrutura $\text{Sb}/\text{Er}:\text{Q}$ apresentou um comportamento similar a um diodo ferroelétrico comutável, entretanto, diferente da heteroestrutura em que o efeito pode ser associado a formação de material ferroelétrico na interface, para a homoeestrutura, a hipótese levantada foi que houve a formação de dipolos elétricos na interface devido ao acúmulo de íons Sb^{5+} e Er^{3+} na interface.

7 - Conclusões

O trabalho realizado até aqui teve por finalidade estudar e entender os efeitos nas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas do SnO_2 ao ser dopado com chumbo, mais especificamente no estado de oxidação $2+$, e com isso buscar potencial aplicabilidade para o material. Também foram investigadas as propriedades elétricas da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ e assim possibilitar a aplicação dessa heteroestrutura para obtenção de dispositivos eletrônicos.

As análises de MEV e EDX tanto dos pós quanto dos filmes finos mostraram que a dopagem do SnO_2 com chumbo efetivamente ocorreu, porém não foi possível encontrar relação entre a inserção do dopante na matriz e modificação na morfologia dos pós. Já para os filmes, não foi possível relacionar a dopagem com mudanças na morfologia, entretanto, esta propriedade pode estar sendo afetada pelo surfactante Triton X-100 adicionado à solução, que possui temperatura de evaporação diferente para as partes hidrofílicas e lipofílicas da molécula, sendo que o surfactante só é completamente removido com tratamento térmico final, podendo aumentar a rugosidade e porosidade dos filmes durante sua remoção, em relação aos filmes produzidos sem a adição do Triton. Assim sendo, acreditamos que a influência do dopante na

morfologia dos filmes só poderia ser observada com a ausência de surfactante, caso a aderência desses filmes fosse melhorada.

Através da análise do difratograma de raios-X para os filmes, foi possível mostrar que os filmes formados eram nanocristalinos, de estrutura tetragonal, na forma rutilo, com cristalitos na ordem de 2 - 3 nm. Cristalitos nanométricos implicam numa alta densidade de regiões intergranulares, o que leva a uma baixa mobilidade dos elétrons devido a um alto espalhamento no contorno de grão. Para uma dopagem de até 25at%, os únicos picos observados no difratograma foram referentes ao SnO₂, não sendo obtido picos referentes a uma segunda fase, o que, em conjunção com os resultados de TG, DTG e DTA obtidos para o pó, levam à conclusão de que não existe a formação de PbO ou PbO₂, de forma que a inserção de chumbo no SnO₂ dá origem a uma solução sólida.

A caracterização óptica mostrou que os filmes de SnO₂ não dopado e com porcentagens baixas de dopagem (até 4at%), apresentaram alta transmitância (entre 80 e 90%) na região do visível e infravermelho-próximo, entretanto, para maiores dopagens essa transmitância começa a cair, diminuindo para cerca de 40% no caso de uma dopagem de 25at%.

Os filmes com dopagem de até 1at% apresentaram um ligeiro aumento de *bandgap*, que foi associado ao efeito Burstein-Moss, pois o íon Pb²⁺ estaria entrando majoritariamente como impureza intersticial. Já os filmes de maior dopagem apresentaram uma absorção considerável ao longo de todo o espectro analisado, além de um aumento considerável da energia de Urbach, a qual indica um aumento na desordem e densidade de defeitos com energias próximas à banda de valência, comportamento esperado quando o chumbo entra no estado de oxidação 2+ na matriz e age como aceitador. O *bandgap* começou a diminuir, chegando ao valor de 2,89 eV para uma dopagem de 25at%.

Trabalhos reportados na literatura mostraram que a dopagem do SnO₂ com chumbo no estado de oxidação 4+ leva a uma diminuição no valor do *bandgap* ao diminuir o nível de energia da banda de condução, entretanto, neste trabalho temos que a dopagem com chumbo no estado de oxidação 2+ também leva a uma diminuição do *bandgap*, neste caso através do aumento do nível de energia da banda de valência, consequência da cauda de Urbach com maior concentração de defeitos com energias próximas a banda de valência. A importância deste resultado se traduz na possibilidade de manipulação do *bandgap* do SnO₂, diminuindo o seu valor, através do controle dos níveis de energia das banda de condução e valência, variando apenas porcentagem da dopagem com chumbo e o estado de oxidação deste, tornando seu uso extremamente interessante em aplicações onde a engenharia de *bandgap* é buscada.

Com a caracterização elétrica pode ser verificado um aumento da resistividade com a dopagem, sendo que o aumento na resistividade se dá devido a compensação de carga que ocorre pela natureza aceitadora do dopante na matriz, que é naturalmente do tipo-n. Tem-se também que com o aumento da dopagem, além do espalhamento no contorno de grão, o número de impurezas que agem como centros espalhadores de carga crescem, contribuindo para a diminuição da mobilidade dos portadores, levando a diminuição da condutividade e ao aumento da resistividade observada. Quanto à energia de ativação, não se observou grandes variações, sendo os valores obtidos variando de 0,25 a 0,37 eV, de forma que a dopagem não aparenta modificar muito os estados próximos à banda de condução, que ainda são majoritariamente devidos a vacâncias de oxigênio.

As medidas de fotocondutividade com excitação com o laser de HeCd permitiram notar que existe um decaimento mais abrupto da corrente fotoexcitada para os filmes dopados, em 300K, que pode estar associado ao aumento na densidade de estados *intragap*, aumentando assim a taxa de recaptura dos portadores por defeitos. Entretanto, com a diminuição da temperatura, os filmes de maior dopagem tiveram um decaimento bem menos acentuado. Para pequenas dopagens a energia de captura diminui, entretanto os filmes com maiores dopagens apresentaram uma energia de captura maior do que o SnO₂ não dopado, o que levou ao aparecimento do efeito de fotocondutividade persistente para as amostras 7Pb e 25Pb.

Quanto às heteroestruturas, medidas de corrente em função da tensão para diferentes intervalos de varredura mostraram um comportamento típico de diodo para estas quando a dopagem do filme de SnO₂ com Pb é superior a 1at%, com a condução ocorrendo quando o potencial positivo é aplicado no SnO₂, além do aparecimento de resistência diferencial negativa para a heteroestrutura H4Pb. Medidas de voltametria cíclica mostraram um comportamento similar a de um diodo ferroelétrico comutável para as heteroestruturas H7Pb e H25Pb, também obtido para homoestruturas entre SnO₂:Er/SnO₂:Sb, entretanto o comportamento não reproduziu para novas heteroestruturas, sendo necessário mais investigações sobre o fenômeno.

De maneira geral, o trabalho realizado até aqui teve por intuito gerar conhecimento quanto às propriedades de SnO₂ devido à dopagem com Pb²⁺ e, com os resultados aqui obtidos, mostrar que esta combinação pode ser extremamente interessante para aplicação em situações que exijam algum tipo de engenharia de *bandgap*, como em células solares e lasers semicondutores, ou ainda em situações em baixa temperatura em que o efeito de fotocondutividade persistente seja necessário. Além disso, esperamos trazer uma contribuição

com os estudos aqui realizados quanto às propriedades elétricas da heteroestrutura $\text{TiO}_2/\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, atraindo a atenção desta estrutura híbrida para aplicação em diodos.

7.1 - Produção Científica Durante o Período

Artigos Publicados:

DOS SANTOS, S. B. O.; LIMA, J. M. V.; BORATTO, M. H.; SCALVI, L.V.A. Influence of substrate temperature on the deposition of the homostructure $\text{SnO}_2:\text{Sb}/\text{SnO}_2:\text{Er}$ via sol–gel dip-coating. **Ferroelectrics**, v. 545, n. 1, p. 10-21, 2019.

PEDRINI, L. F. K.; DOS SANTOS, S. B. O.; TRINO, L. D.; SCALVI, L.V.A. Anatase–Rutile Transition and Photo-Induced Conductivity of Highly Yb-Doped TiO_2 Films Deposited by Acid Sol–Gel Dip-Coating Method. **Journal of Electronic Materials**, p. 1-11, 2020.

Artigos Submetidos:

LIMA, J. M. V.; SILVA, R. S.; DOS SANTOS, S. B. O.; SCALVI, L.V.A. Synthesis and characterization of Cu_{2-x}S structures by different chemical routes for electronic applications. **Materials Research**.

DOS SANTOS, S. B. O.; BORATTO, M. H.; RAMOS Jr, R. A.; SCALVI, L.V.A. Influence of Pb^{2+} doping in the optical and electro-optical properties of SnO_2 thin films. **Materials Chemistry and Physics**.

Referências

- AL-KAZRAJI, S. S.; REES, G. J. Differential thermal analysis studies of the reactions of silicon and lead oxides. **Journal of thermal analysis**, v. 16, n. 1, p. 35-39, 1979.
- AMTOUT, A.; LEONELLI, R. Optical properties of rutile near its fundamental band gap. **Physical Review B**, v. 51, n. 11, p. 6842, 1995.
- ANANDAN, K. et al. Effect of Ni²⁺ and Cu²⁺ dopants on SnO₂ semiconductor nanoparticles synthesized by facile hydrothermal technique and their optical properties. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 18, n. May-June 2016, p. 526-530, 2016.
- ASHCROFT, N. W.; ND MERMIN. **Solid state physics**. Saunders College, Philadelphia, v. 120, 1976.
- ASKELAND, D. R. et al. **The science and engineering of materials**. 2003.
- AUCIELLO, O.; SCOTT, J. F.; RAMESH, R. The physics of ferroelectric memories. **Physics today**, v. 51, n. 7, p. 22-27, 1998.
- AWA, K. et al. Highly Efficient and Selective Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde by a Hybrid Photocatalyst Consisting of SnO₂ Nanorod and Rutile TiO₂ with Heteroepitaxial Junction. **ChemPhysChem**, v. 20, n. 17, p. 2155-2161, 2019.
- BAEK, J. H. et al. BiVO₄/WO₃/SnO₂ double-heterojunction photoanode with enhanced charge separation and visible-transparency for bias-free solar water-splitting with a perovskite solar cell. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 2, p. 1479-1487, 2017.
- BANERJEE, A. N. et al. Poole–Frenkel effect in nanocrystalline SnO₂: F thin films prepared by a sol–gel dip-coating technique. **physica status solidi (a)**, v. 201, n. 5, p. 983-989, 2004.
- BELTRAN, A. et al. Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for TiO₂/SnO₂/TiO₂ and SnO₂/TiO₂/SnO₂ composite systems. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8943-8952, 2008.
- BIERWAGEN, O. et al. Electron transport in semiconducting SnO₂: Intentional bulk donors and acceptors, the interface, and the surface. **Journal of Materials Research**, v. 27, n. 17, p. 2232, 2012.
- BISI, D. et al. On trapping mechanisms at oxide-traps in Al₂O₃/GaN metal-oxide-semiconductor capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 11, p. 112104, 2016.

BORATTO, M. H. et al. Effects of Solution History on Sol-Gel Processed Tin-Oxide Thin-Film Transistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 12, p. 4000-4006, 2016.

BORATTO, M. H. et al. Memristive behavior of the SnO₂/TiO₂ interface deposited by sol-gel. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 278-281, 2017.

BOSE, A. C.; THANGADURAI, P.; RAMASAMY, S. Grain size dependent electrical studies on nanocrystalline SnO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 95, n. 1, p. 72-78, 2006.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 2013.

BRINZARI, V. Mechanism of band gap persistent photoconductivity (PPC) in SnO₂ nanocrystalline films: Nature of local states, simulation of PPC and comparison with experiment. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 437-448, 2017.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications**. 1st. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.

BORATTO, M. H. et al. Effects of Solution History on Sol-Gel Processed Tin-Oxide Thin-Film Transistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 12, p. 4000-4006, 2016.

BUBE, R. H. Photoelectronic properties of semiconductors. **Cambridge University Press**, 1992.

BUENO, C. F. et al. Photo-Induced conductivity of heterojunction GaAs/Rare-Earth doped SnO₂. **Materials Research** (São Carlos. Impresso), v. 16, p. 831-838, 2013.

BUTERA, R. A.; WALDECK, D. H. The dependence of resistance on temperature for metals, semiconductors, and superconductors. **Journal of chemical education**, v. 74, n. 9, p. 1090, 1997.

CAMPBELL, W. M. et al. Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1363-1379, 2004.

CAO, Y. et al. Structure and phase transition behavior of Sn⁴⁺-doped TiO₂ nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 42, p. 18121-18124, 2009.

CAVALLO, C. et al. Nanostructured semiconductor materials for dye-sensitized solar cells. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

CHADI, D. J.; CHANG, Kee-Joo. Energetics of DX-center formation in GaAs and Al_xGa_{1-x}As alloys. **Physical Review B**, v. 39, n. 14, p. 10063, 1989.

- CHOPRA, Kasturi Lal; DAS, Suhit Ranjan. **Basic Physical Processes in Solar Cell Materials**. In: Thin Film Solar Cells. Springer, Boston, MA, 1983. p. 19-70.
- CHOUDHARY, R. J. et al. Pulsed-electron-beam deposition of transparent conducting SnO₂ films and study of their properties. **Applied physics letters**, v. 84, n. 9, p. 1483-1485, 2004.
- CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5262-5270, 1998.
- CLARKE, A.; EBERHARDT, C.; EBERHARDT, C. N. **Microscopy techniques for materials science**. Woodhead Publishing, 2002.
- COLEMAN, D. J.; IRVIN, J. C.; SZE, S. M. GaAs Schottky diodes with near-ideal characteristics. **Proceedings of the IEEE**, v. 59, n. 7, p. 1121-1122, 1971.
- COSTA, I. M. et al. Unusual effects of nanowire-nanowire junctions on the persistent photoconductivity in SnO₂ nanowire network devices. **Nanotechnology**, v. 32, n. 1, p. 015702, 2020.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Crystallite Size. **Elements of X-ray diffraction**, p. 167-171, 2001.
- DA SILVA, A. F. et al. Optical properties of oxide compounds PbO, SnO₂ and TiO₂. **Physica Scripta**, v. 2004, n. T109, p. 180, 2004.
- DENARDI B. A. **Caracterização de filmes finos de óxido de titânio obtidos através de RTP par aplicação em ISFETs**. Campinas: Universidade estadual de Campinas – UNICAMP, 2008. 112 p.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.
- DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, p. 206-217, 2018.
- DI BARTOLOMEO, A. Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction. **Physics Reports**, v. 606, p. 1-58, 2016.
- DOBSON, T. W.; SCALVI, L. V. A.; WAGER, J. F. Transient decay of persistent photoconductivity in Al_{0.3}Ga_{0.7}As. **Journal of applied physics**, v. 68, n. 2, p. 601-605, 1990.

- DOCAMPO, P. et al. Efficient organometal trihalide perovskite planarheterojunction solar cells on flexible polymer substrates. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 2761, 2013.
- DOS SANTOS, S. B. O. et al. Influence of substrate temperature on the deposition of the homostructure SnO₂:Sb/SnO₂:Er via sol–gel dip-coating. **Ferroelectrics**, v. 545, n. 1, p. 10-21, 2019.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.
- ELSHABINI-RIAD, A.; BARLOW, F. D. **Thin Film Technology Handbook**, New York: McGraw-Hill, 1998.
- EREMEEV, S. V. et al. Effects of Antimony Doping on Electronic Structure of SnO₂. **Russian physics journal**, v. 47, n. 7, p. 701-704, 2004.
- FAUZIA, V. et al. High figure of merit transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films prepared via ultrasonic spray pyrolysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 79-85, 2017.
- FREUND, L. B.; SURESH, S. **Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution**. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- FLORIANO, E. A. **Estrutura eletrônica e propriedades fotoinduzidas em filmes de SnO₂ com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO₂**. 2012. 137 f. Tese 107 (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, 2012.
- FORSYTH, E. et al. Stretched-exponential photoconductivity decay in nanocrystalline indium oxide. 2013.
- FORTUNATO, E.; BARQUINHA, P.; MARTINS, R. Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances. **Advanced materials**, v. 24, n. 22, p. 2945-2986, 2012.
- FOX, Mark. **Optical properties of solids**. 2002.
- FUJISAKI, S.; ISHIWARA, H.; FUJISAKI, Y. Low-voltage operation of ferroelectric poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer capacitors and metal-ferroelectric-insulator-semiconductor diodes. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 16, p. 162902, 2007.

- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.
- GANOSE, A. M.; SCANLON, D. O. Band gap and work function tailoring of SnO₂ for improved transparent conducting ability in photovoltaics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 7, p. 1467-1475, 2016.
- GERALDO, V. et al. Ultraviolet excitation of photoconductivity in thin films of sol-gel SnO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2825-2828, 2005.
- GHOSH, S.; KUMAR, V. Stretched exponential relaxation of persistent photoconductivity due to the si-related dx centre in Al_xGa_{1-x}As. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 24, n. 9, p. 779, 1993.
- GIRAO, H. T. **Pressure-induced disorder in bulk and nanometric SnO₂**. Lyon: Université Claude Bernard Lyon 1, 2018, Tese – Doutorado em Física, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2018.
- GOLDSTEIN, J. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3rd ed. [s.l.] Springer US, 2003.
- GAVRICHEV, K. et al. Thermal transformations of lead oxides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 857-863, 2008.
- GUILLÉN, C.; HERRERO, J. Intrinsic and extrinsic doping contributions in SnO₂ and SnO₂:Sb thin films prepared by reactive sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 791, p. 68-74, 2019.
- GU, Z. et al. Characteristics of sol-gel SnO₂ films treated by ammonia. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 159-166, 2000.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, p. 171-180, 1995.
- HODES, G. **Chemical solution deposition of semiconductor films**. CRC press, 2002.
- HÖLZL, Josef; SCHULTE, Franz K. **Work function of metals. In: Solid surface physics**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1979. p. 1-150.
- HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nature nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 534-534, 2011.
- HSU, K. et al. Continuous and discrete wavelength tuning in Er: Yb fiber Fabry-Perot lasers. **Optics letters**, v. 20, n. 4, p. 377-379, 1995.

- HÜLSER, T. P. et al. Nanostructured gas sensors and electrical characterization of deposited SnO₂ nanoparticles in ambient gas atmosphere. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 109, n. 1, p. 13-18, 2005.
- IGRAM, D. J. **A Topological Explanation of the Urbach Tail**. Ohio: Ohio University, 2016, Tese – Doutorado em Física, Ohio University, Ohio, 2016.
- ISHIGURO, K. et al. Optical and electrical properties of tin oxide films. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 13, n. 3, p. 296-304, 1958.
- JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials: I. preparation and defect structure. **Journal of the electrochemical Society**, v. 123, n. 7, p. 199C, 1976.
- KAO, Kwan Chi. **Dielectric phenomena in solids**. Elsevier, 2004.
- KHAN, A. F. et al. Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO₂ thin films annealed in air. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 7, p. 2252-2258, 2010.
- KHAN, M. A.; NADEEM, M. A.; IDRIS, H. Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review. **Surface science reports**, v. 71, n. 1, p. 1-31, 2016.
- KILIC, B. et al. Preparation of carbon nanotube/TiO₂ mesoporous hybrid photoanode with iron pyrite (FeS₂) thin films counter electrodes for dye-sensitized solar cell. **Scientific reports**, v. 6, p. 27052, 2016.
- KIM, H.; AUYEUNG, R. C. Y.; PIQUÉ, A. Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 15, p. 5052-5056, 2008.
- KIM, H. W. et al. Microwave-assisted synthesis of graphene–SnO₂ nanocomposites and their applications in gas sensors. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 37, p. 31667-31682, 2017.
- LAI, M. et al. Size-controlled electrochemical synthesis and properties of SnO₂ nanotubes. **Nanotechnology**, v. 20, n. 18, p. 185602, 2009.
- LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012.
- LIFSHIN, Eric. **X-ray Characterization of Materials**. New York: wiley-vch, 1999.

- LI, F. et al. Study on TiO₂-SnO₂ core-shell heterostructure nanofibers with different work function and its application in gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 248, p. 812-819, 2017.
- LIMA, J. V. M. et al. Thermal Annealing Influence on the Properties of Heterostructure Based on 2 at.% Eu Doped SnO₂ and Cu 1.8 S. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 12, p. 7463-7471, 2018.
- LINDEN, K. J. GaAs Schottky mixer diode with integral guard layer structure. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 23, n. 3, p. 363-364, 1976.
- LIN, J. Y. et al. Relaxation of persistent photoconductivity in Al_{0.3} Ga_{0.7} As. **Physical Review B**, v. 42, n. 9, p. 5855, 1990.
- LIU, Y.; KOEP, E.; LIU, M.. A highly sensitive and fast-responding SnO₂ sensor fabricated by combustion chemical vapor deposition. **Chemistry of materials**, v. 17, n. 15, p. 3997-4000, 2005.
- LIU, T. et al. Interface study of ITO/ZnO and ITO/SnO₂ complex transparent conductive layers and their effect on CdTe solar cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 2013.
- LI, Y. et al. Role of donor-acceptor complexes and impurity band in stabilizing ferromagnetic order in Cu-doped SnO₂ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 17, p. 172402, 2012.
- LI, Z. et al. Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 45, p. 21114-21132, 2018.
- LUO, S. H. et al. Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts. **Nanotechnology**, v. 17, p. 1695–1699, 2006.
- MACHADO, D. H. O. et al. Interface conduction and photo-induced electrical transport in the heterojunction formed by GaAs and Ce³⁺-doped SnO₂. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 7, p. 5415-5424, 2017.
- MADDALENA, A. et al. Electrical conductivity of tin oxide films prepared by the sol-gel method. **Journal of non-crystalline solids**, v. 121, n. 1-3, p. 365-369, 1990.
- MAJEWSKI, L. A.; SCHROEDER, R.; GRELL, M. Low voltage, high performance organic field effect transistors with an ultra thin TiO₂ layer as gate insulator. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 6, p. 1017-1022, 2005.

MALENGREAU, C. M. et al. Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing. **Journal of alloys and compounds**, v. 691, p. 726-738, 2017.

MARQUES, F. C.; JASIENIAK, J. J. Ionization potential and electron attenuation length of titanium dioxide deposited by atomic layer deposition determined by photoelectron spectroscopy in air. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 504-508, 2017.

MELSHEIMER, J.; ZIEGLER, D. Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide. **Thin Solid Films**, v. 129, n. 1-2, p. 35-47, 1985.

MIKAMI, M. et al. First-principles study of titanium dioxide: Rutile and anatase. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 8B, p. L847, 2000.

MITSUMA, K.; KIMURA, H.; MURAHASHI, T. Evaporation and decomposition of Triton X-100 under various gases and temperatures. **Journal of materials science**, v. 24, n. 2, p. 413-419, 1989.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**, São Carlos: USP, 2002, Dissertação - Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

MORAIS, E. A. et al. Electro-optical properties of Er-doped SnO₂ thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1857-1860, 2004.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping of laser-induced carriers in Er-doped SnO₂ thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3803-3806, 2007.

MORAIS, E. A. **Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopado com os íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺**. Bauru: UNESP, 2008, Tese – Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Bauru, 2008.

MULVANEY, P.; GRIESER, F.; MEISEL, D. Electron transfer in aqueous colloidal tin dioxide solutions. **Langmuir**, v. 6, n. 3, p. 567-572, 1990.

MURALT, P. Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review. **Journal of micromechanics and microengineering**, v. 10, n. 2, p. 136, 2000.

- NAFEES, M.; IKRAM, M.; ALI, S. Thermal stability of lead sulfide and lead oxide nanocrystalline materials. **Applied Nanoscience**, v. 7, n. 7, p. 399-406, 2017.
- NIE, X. et al. Doping of TiO₂ polymorphs for altered optical and photocatalytic properties. **International Journal of Photoenergy**, v. 2009, 2009.
- NINGTHOUJAM, R. S. et al. Nature of Vⁿ⁺ ions in SnO₂: EPR and photoluminescence studies. **Materials research bulletin**, v. 42, n. 7, p. 1293-1300, 2007.
- NOVINROUZ, A.A.J.; SARABADANI, P.; GAROUSI, J. Characterization of pure and antimony doped SnO₂ thin films prepared by the sol-gel technique. 2006.
- OH, H. et al. Photon-accelerated negative bias instability involving subgap states creation in amorphous In–Ga–Zn–O thin film transistor. **Applied physics letters**, v. 97, n. 18, p. 183502, 2010.
- OYABU, T. Sensing characteristics of SnO₂ thin film gas sensor. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 4, p. 2785-2787, 1982.
- PANKOVE, J. I. **Optical processes in semiconductors**. Courier Corporation, 1975.
- PARGOLETTI, E. et al. Engineering of SnO₂–Graphene Oxide Nanoheterojunctions for Selective Room-Temperature Chemical Sensing and Optoelectronic Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 35, p. 39549-39560, 2020.
- PARK, J. Y. et al. Surface-area-controlled synthesis of porous TiO₂ thin films for gas-sensing applications. **Nanotechnology**, v. 28, n. 9, p. 095502, 2017.
- PEDRINI, L. F. K. et al. Anatase–Rutile Transition and Photo-Induced Conductivity of Highly Yb-Doped TiO₂ Films Deposited by Acid Sol–Gel Dip-Coating Method. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 11, p. 6369-6379, 2020.
- PETRITZ, R. L. Theory of photoconductivity in semiconductor films. **Physical Review**, v. 104, n. 6, p. 1508, 1956.
- PETTI, L. et al. Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics. **Applied Physics Reviews**, v. 3, n. 2, p. 021303, 2016.
- QIAN, J. et al. TiO₂-coated multilayered SnO₂ hollow microspheres for dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 21, n. 36, p. 3663-3667, 2009.
- QUEISSER, H. J.; HALLER, E. E. Defects in semiconductors: some fatal, some vital. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 945-950, 1998.

- RACHEVA, T. M.; CRITCHLOW, G. W. SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process. **Thin Solid Films**, v. 292, n. 1-2, p. 299-302, 1997.
- RAI, T.; SENGUTTUVAN, T. D.; LAKSHMIKUMAR, S. T.; Study of the electronic and optical properties of doped SnO₂, **Comp. Materials Science**, v. 37, p. 15-19, 2006.
- RAMOS JR, R. A.; BORATTO, M. H.; SCALVI, L. V. A. On the photo-induced electrical conduction related to gas sensing of the Sb:SnO₂/TiO₂ heterostructure. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 281, p. 250-257, 2018.
- RAMOS JÚNIOR, R. A. **Investigação de propriedades de filmes finos de TiO₂ e da heteroestrutura SnO₂: 4% Sb/TiO₂**. Bauru: UNESP, 2018, Dissertação – Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Bauru, 2018.
- RAVARO, L. P. **INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA A GERAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS E EMISSÃO NO INFRAVERMELHO EM SnO₂ DOPADO COM Er**. Bauru: UNESP, 2013, Tese – Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Bauru, 2013.
- RAY, S. C.; KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 102, n. 1, p. 73-80, 1998.
- RENAUDIER, J. 100nm ultra-wideband optical fiber transmission systems using semiconductor optical amplifiers. **In: 2018 European Conference on Optical Communication (ECOC)**. IEEE, 2018. p. 1-3.
- REYES-CORONADO, D. et al. Phase-pure TiO(2) nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.
- RIZZATO, A. P. et al. Surface protection of fluoroindate glasses by sol-gel dip-coated SnO₂ thin layers. **Journal of non-crystalline solids**, v. 256, p. 154-159, 1999.
- RUIZ, A. M. et al. Cr-doped TiO₂ gas sensor for exhaust NO₂ monitoring. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 93, n. 1-3, p. 509-518, 2003.
- RUSU, A.; BULUCEA, C.; POSTOLACHE, C. The metal-overlap laterally-diffused (mold) Schottky diode. **Solid-State Electronics**, v. 20, n. 6, p. 499-IN1, 1977.

SAMSON, S.; FONSTAD, C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 10, p. 4618-4621, 1973.

SARANGI, S. N.; PRADHAN, G. K.; SAMAL, D. Band gap engineering in SnO₂ by Pb doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 762, p. 16-20, 2018.

SCALVI, L. V. A.; BUENO, C. F. Transient decay of photoinduced current in semiconductors and heterostructures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 53, n. 3, p. 033001, 2019.

SCHNELLER, Theodor et al. (Ed.). Chemical solution deposition of functional oxide thin films. Vienna: Springer Vienna, 2013.

SERIN, T. et al. Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 209-215, 2006.

SETVIN, M. et al. Electron transfer between anatase TiO₂ and an O₂ molecule directly observed by atomic force microscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 13, p. E2556-E2562, 2017.

SETTER, N. et al. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. **Journal of applied physics**, v. 100, n. 5, p. 051606, 2006.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SHANTHI, E. et al. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 12, p. 6243-6251, 1980.

SHKIR, M. et al. Influence of Dy doping on key linear, nonlinear and optical limiting characteristics of SnO₂ films for optoelectronic and laser applications. **Optics & Laser Technology**, v. 108, p. 609-618, 2018.

S. HONG. et al. Large resistive switching in ferroelectric BiFeO₃ nano-island based switchable diodes, **Adv. Mater.** 25(16), 2339 (2013). DOI: 10.1002/adma.201204839.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUNCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SMILGIES, D. M. "Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors", **J. Appl. Cryst.**, v. 42, n. 6, pp. 1030 - 1034, December 2009

- SMITH, D. L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**, 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1995.
- STUDENYAK, I.; KRANJČEC, M.; KURIK, M.. Urbach rule in solid state physics. **International Journal of Optics and applications**, v. 4, n. 3, p. 96-104, 2014.
- SUMITA, T. et al. Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films. **Applied Surface Science**, v. 200, n. 1-4, p. 21-26, 2002.
- SZE, Simon M.; LI, Yiming; NG, Kwok K. **Physics of semiconductor devices**. John Wiley & sons, 2021.
- TAKAHASHI, K.; YOSHIKAWA, A.; SANDHU, A.; ISHITANI, Y.; KAWAKAMI, Y. **Wide bandgap semiconductors: Fundamental properties and modern photonic and electronic devices**. [s.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- TANG, H. et al. Urbach tail of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 52, n. 11, p. 7771, 1995.
- TAUC, Jan. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968.
- TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of non-crystalline solids**, v. 8, p. 569-585, 1972.
- TAVAKOLI, M. M. et al. Surface engineering of TiO₂ ETL for highly efficient and hysteresis-less planar perovskite solar cell (21.4%) with enhanced open-circuit voltage and stability. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 23, p. 1800794, 2018.
- TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; ROGER, J. A. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. **Thin solid films**, v. 295, n. 1-2, p. 95-100, 1997.
- THONGSURIWONG, K.; AMORNPITOKSUK, P.; SUWANBOON, S. Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 275-280, 2013.
- TIWANA, P. et al. Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells. **ACS nano**, v. 5, n. 6, p. 5158-5166, 2011.
- VANALAKAR, S. A. et al. Triton-X mediated interconnected nanowalls network of cadmium sulfide thin films via chemical bath deposition and their photoelectrochemical performance. **Solid state sciences**, v. 36, p. 41-46, 2014.

VELMURUGAN, V. et al. Synthesis of tin oxide/graphene (SnO₂/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications. **Materials Research Bulletin**, v. 84, p. 145-151, 2016.

VIANA, E. R. et al. Photoluminescence and high-temperature persistent photoconductivity experiments in SnO₂ nanobelts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 15, p. 7844-7849, 2013.

WANG, H.; ROGACH, A. L. Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. **Chemistry of Materials**, p. 130905124016006, 2013.

WANG, Y. et al. Structural and photoluminescence characters of SnO₂:Sb films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of luminescence**, v. 114, n. 1, p. 71-76, 2005.

XIONG, L. et al. Review on the application of SnO₂ in perovskite solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 35, p. 1802757, 2018.

XU, C. et al. Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO₂ from the first principles. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 6, p. 063504, 2012.

XU, G. et al. Synthesis, structure, texture, and CO sensing behavior of nanocrystalline tin oxide doped with scandia. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 8, p. 3269-3278, 2005.

YAMAZOE, N. et al. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂. **Surface Science**, v. 86, p. 335-344, 1979.

YANG, J. L. et al. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition. **Advanced materials**, v. 16, n. 18, p. 1661-1664, 2004.

ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.

ZERVOS, M. et al. High-Temperature Pb Doping of SnO₂ and Growth Limitations of Pb_xSn_{1-x}O₂ Nanowires Versus Low-Temperature Growth of Pb_xSn_{1-x}O₂ for Energy Storage and Conversion. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 26, p. 16415-16423, 2019.

ZHOU, Q. et al. Pt nanoparticles decorated SnO₂ nanoneedles for efficient CO gas sensing applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 256, p. 656-664, 2018.

ZOU, Y. et al. Highly efficient gas sensor using a hollow SnO₂ microfiber for triethylamine detection. **Acs Sensors**, v. 2, n. 7, p. 897-902, 2017.