

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

LUCAS PRADO FONSECA

Acoplamento de filmes finos do semicondutor óxido SnO₂ com derivados quinolínicos para aplicações optoeletrônicas

Bauru

2024

Lucas Prado Fonseca

Acoplamento de filmes finos do semicondutor óxido SnO_2 com derivados quinolínicos para aplicações optoeletrônicas

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 orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, e coorientação do Dr. Lucas Michelão Martins.

Bauru

2024

F676a Fonseca, Lucas Prado.
Acoplamento de filmes finos do semicondutor óxido SnO₂ com derivados quinolínicos para aplicações optoeletrônicas / Lucas Prado Fonseca. -- Bauru, 2024
112 p.: il., tabs., fotos

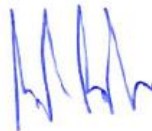
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru, 2024
Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi
Coorientador: Lucas Michelão Martins

1. Semicondutores óxidos. 2. Semicondutores orgânicos. 3. Filmes finos 4. Heteroestrutura. 5. Dispositivo optoeletrônico. I. Universidade estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCAS PRADO FONSECA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 28 dias do mês de fevereiro do ano de 2024, às 14:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUCAS PRADO FONSECA, intitulada **Acoplamento de filmes finos do semicondutor óxido SnO₂ com derivados quinolínicos para aplicações optoeletrônicas**. 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/ Câmpus de Bauru, Prof. Dr. MARCELO RODRIGUES DA SILVA PELISSARI (Participação Virtual) do(a) Colégio Técnico Industrial / Faculdade de Engenharia de Bauru, Prof. Dr. NERI ALVES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - 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

Agradeço primeiramente aquele que possui a simplicidade divina, a benevolência por ser bom e acolhedor. Em algumas religiões é chamado de Olorum, em outras de Jah, Brâman, Allah e Jeová. Nome esse que não tem muita importância, já que independente de sua denominação está sempre na nuance da natureza que nunca iremos desvendar, independente de quanto avançemos na tecnologia ou na ciência, jamais será possível entender, apenas sentir sua proteção em cada passo que trilhamos.

Agradeço aos meus pais Sandra e Sérgio por trabalharem duro para me criar e criar meus irmãos com o maior amor que poderia existir, como também por possibilitaram com que fizesse minha graduação com tranquilidade, o que foi essencial para que pudesse concluir o mestrado.

Agradeço a minha sobrinha Cecília por iluminar nossas vidas com seu nascimento, e pela energia que me traz apenas com sua existência.

Agradeço grandemente ao meu gato, que batizei de Fermi, que me traz o companheirismo e felicidade diária, e por ser peça fundamental para a escrita dessa dissertação já que muitas vezes sua companhia me tirou de um estado de tristeza para um estado de felicidade.

Agradeço aos meus amigos Lucas Caniatti, Stevan, João Morais e Giovanna que conheci nos laboratórios da UNESP, mas que são para a vida toda. Caniatti e Stevan pelos diversos cafés tomados por dia, junto a discussões fervorosas sobre nossas pesquisas, como também discussões completamente aleatórias, mas sempre unidos. Ao João Morais por todas as medidas que fez e me ensinou, sempre sem nenhum problema e pela amizade. A Giovanna por ser uma amiga especial, por me ajudar em cada dúvida em química que tive, em realizar medidas de TG e DTA em horários não comerciais, pelas discussões e cafés ao meio da tarde sempre muito sincera e atenciosa com o que eu tinha a falar, e aos cálculos de concentração do dióxido de estanho.

Agradeço aos amigos que conheci fora do laboratório, mas tiveram um papel fundamental para minha vida social e acadêmica, em especial ao João Heinheimer dividindo momentos especiais e únicos de estudo e diversão, como também Luiz Alberto, que nos momentos mais difíceis esteve comigo mostrando-se um verdadeiro amigo.

Agradeço ao professor Humberto pela utilização do espectrofotômetro e do Raio-X, possibilitando a realização de medidas de suma importância para o trabalho.

Agradeço ao professor Paulo Noronha pela utilização do microscópio confocal.

Agradeço professor Graeff pela utilização do equipamento de *spin-coating*.

Agradeço ao professor Luiz Carlos da Silva Filho coordenador do Laboratório de Síntese Orgânica e Processos e ao meu coorientador Lucas Michelão Martins pela disponibilidade do composto orgânico que foi utilizado nesse trabalho, como também pelas discussões essenciais para o entendimento de diversos fenômenos ao longo do trabalho.

Agradeço ao professor Marcelo Pelissari e ao professor Neri por aceitarem o convite a compor a banca deste trabalho.

Agradeço a FAPESP por possibilitar com que esse trabalho pudesse ser realizado através do processo 2022/08483-0.

E agradeço a meu orientador, professor Luis Vicente de Andrade Scalvi, pela paciência, atenção e principalmente por acreditar em mim ao longo desses seis anos trabalhando juntos. Minha vida acadêmica teve início através de sua orientação e por isso sou grato por tudo.

“Você é do tamanho do seu sonho, faz o certo, faz a sua, cabeça erguida, olhar sincero, tá com medo de quê? Nunca foi fácil, junta os seus pedaços e desce pra arena, mas lembre-se, aconteça o que aconteça, nada como um dia após outro dia”

(Racionais MC'S)

Resumo

Neste trabalho foi realizado deposição de filmes finos de dióxido de estanho e do derivado quinolínico (DQ) (4-(6-(diethylamina) -4 - fenilquinolina- 2-yl) ácido benzoico), com posterior acoplamento do DQ junto ao dióxido de estanho, que é um óxido semicondutor metálico que possui algumas características interessantes em relação a sua aplicação em optoeletrônica, como sua alta transparência, grande estabilidade mecânica, alta condutividade elétrica dependendo do método de deposição. SnO₂ é definido como um semicondutor naturalmente do *tipo-n* devido a átomos intersticiais de estanho e vacâncias de oxigênio em sua matriz, agindo como doadores de elétrons. O DQ foi dissolvido em diferentes solventes e, ainda que testadas várias técnicas de deposição, os filmes obtidos pela técnica de *spin-coating* mostraram melhores características ópticas, morfológicas, e elétricas, como transmitância acima de 80 % para os filmes de uma camada e acima de 70% para três camadas depositadas. A absorção óptica do derivado quinolínico é caracterizada por bandas em torno de 410 e 305 nm o que são confirmadas devido a excitação óptica proveniente de diferentes fontes de luz, como Laser de He-Cd (325 nm) e LED de InGaN de 450 nm de emissão, observadas pela variação da intensidade da corrente elétrica medida com essas fontes de luz. Medidas de fluorescência mostraram emissão óptica na faixa do azul, entre 470-485 nm com influência do solvente utilizado em solução, o que não ocorreu para os filmes, devido a evaporação do solvente. Tanto o dióxido de estanho quanto o derivado quinolínico apresentaram um grande aumento na condutividade elétrica quando aquecidos de 300 a 495 K, o que levou a estimativa da energia de ativação dos níveis mais profundos de defeitos de ambos os materiais, obtendo os valores de 1,08 eV, para o SnO₂, 0,465 eV para o DQ depositado utilizando THF na solução precursora e 0,448 eV utilizando acetona, indicando defeitos mais rasos para o DQ em comparação ao SnO₂ (embora ainda sejam bem profundos) como também uma baixa diferença nos valores a respeito do solvente utilizado. O aumento da corrente elétrica com aumento da temperatura é um grande indicativo do comportamento semicondutor de ambos os materiais. Alta transparência e homogeneidade da superfície foram observadas para as heteroestruturas. Foram realizados testes elétricos nos dispositivos com contatos inferiores paralelos e contatos transversais. No perfil perpendicular dos contatos foi observado um comportamento retificador com aumento exponencial da corrente elétrica para polarização positiva quando aplicado uma tensão de + 10 V mudando de um valor de 35 nA para 1,12 μA quando atingido + 50 V, para o dispositivo com DQ em THF. Já para o dispositivo com DQ em acetona foi observado um aumento de 16 nA aplicando +14 V para 570 nA em +50V. Com o perfil paralelo dos contatos foi observado uma espécie de condução interfacial entre os materiais, indicando a formação de um canal similar a um 2DEG entre os materiais, a qual é destruída com a elevação da temperatura.

Palavras Chaves:

1. Semicondutores óxidos; 2. Semicondutores orgânicos; 3. Filmes finos; 4. heteroestrutura; 5. Dispositivo optoeletrônicos.

Abstract

In this work, deposition of thin films of tin dioxide and quinolinic derivative (QD) (4-(6-(diethylamine)-4-phenylquinoline-2-yl) benzoic acid was performed, with subsequent coupling of QD with tin dioxide, a metal semiconductor oxide that has some interesting characteristics for application in optoelectronics, such as its high transparency, elevated mechanical stability and high electrical conductivity depending on the deposition method. SnO₂ is defined as a naturally n-type semiconductor due to tin interstitial atoms and oxygen vacancies, acting as electron donors in the matrix. QD was dissolved in different solvents and, although several deposition techniques were tested, the films obtained by the spin-coating technique showed better optical, morphological, and electrical characteristics, such as transmittance above 80% for single-layer films and above 70% for three-layer deposited films. The optical absorption of the quinolinic derivative is characterized by bands around 410 and 305 nm, which are confirmed due to the optical excitation coming from different light sources, such as He-Cd laser (325 nm) and InGaN LED (450 nm), observed by the variation in the intensity of the electric current measured with these light sources. Fluorescence measurements showed optical emission in the blue range, between 470-485 nm with the influence of the solvent used in solution, which did not occur for the films, due to solvent evaporation. Both the tin dioxide and the quinoline derivative showed a large increase in electrical conductivity when heated from 300 to 495 K, which led to the estimation of the activation energy of the deepest defect levels in both materials, obtaining the values of 1.08 eV for SnO₂, 0.465 eV for QD deposited using THF as precursor solution and 0.448 eV using acetone, indicating shallower defects (although they are still quite deep) for QD compared to SnO₂, as well as a low difference in the values for distinct solvents. The increase in electric current with increasing temperature is a great indication of the semiconductor behavior of both materials. High transparency and surface homogeneity were observed for the heterostructures. Electrical tests were performed on devices with parallel bottom contacts and transverse contacts. In the perpendicular profile of the contacts, a rectifying behavior was observed with exponential increase of the electric current for positive polarization when a voltage of + 10 V was applied, changing from a value of the order of 35 nA to 1.12 μ A when + 50 V was reached, for the device with DQ in THF. On the other hand, for the device with DQ in acetone, an increase from 16 nA was observed by applying +14 V to 570 nA at +50V. With the parallel profile of the contacts, a kind of interfacial conduction between the materials was observed, indicating the formation of a channel similar to a 2DEG between the layers, which is destroyed with the increase in temperature.

Keywords:

1. Oxide Semiconductors;
2. Organic Semiconductors;
3. Thin films;
4. Heterostructure;
5. Optoelectronic devices.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	12
Motivação e objetivos	18
1. Introdução	19
1.1. Condutores, semicondutores e isolantes	19
1.2. Dióxido de estanho (SnO_2)	21
1.3. Condutividade elétrica em materiais orgânicos	22
1.3.1. Derivados quinolínicos	25
2. Materiais e métodos	27
2.1. <i>Sol-gel</i>	27
2.2. Obtenção da solução de SnO_2	29
2.3. Obtenção da solução do derivado quinolínicos	32
2.4. Técnicas de deposição e preparo dos filmes finos	33
2.4.1. <i>Sol-gel-dip-coating</i>	35
2.4.2. <i>Drop-casting</i>	38
2.4.3. <i>Spin-Coating</i>	38
2.4.4. Heterojunção SnO_2/DQs	41
3. Técnicas de caracterização	43
3.1. Microscopia eletrônica de varredura	43
3.2. Microscopia Confocal	44
3.3. Difração de Raios X	45
3.4. Espectroscopia de Transmitância e Absorbância	46
3.5. Absorção óptica UV-visível	49
3.6. Absorção e Fluorescência	49
3.7. Caracterizações Elétricas	51
3.7.1. Corrente Elétrica em Função da Tensão	51
3.7.2. Corrente Elétrica em Função da Temperatura	52
3.7.3. Corrente Elétrica em Função do Tempo	53

3.8.	Influência da incidência de luz nas amostras	54
3.9.	Análise Termogravimétrica e Análise Diferencial Térmica (TG/DTA).....	56
4.	Resultados e Discussões	57
4.1.	Dióxido de Estanho.....	57
4.1.1.	Microscopia Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.1.2.	Difração de Raios X.....	58
4.1.3.	Caracterizações Ópticas	59
4.1.4.	Análise Térmica TG/DTA.....	61
4.1.5.	Caracterização Elétrica	62
4.2.	Derivado quinolínico: 4-(6-(dietilamino) -4-fenilquinolina-2-yl) ácido benzóico	65
4.2.1.	Microscopia Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura	65
4.2.2.	Difração de Raios X.....	68
4.2.3.	Caracterizações Ópticas	70
4.2.4.	Espectroscopia de Excitação e Emissão	73
4.2.5.	Análise Térmica TG/DTA/DTG	75
4.2.6.	Caracterização Elétrica	76
4.3.	Heteroestrutura SnO ₂ /DQs.....	88
4.3.1.	Caracterizações Ópticas	88
4.3.2.	Microscopia confocal.....	89
4.3.3.	Caracterização Elétrica	90
4.3.4.	Espectroscopia de Emissão e Absorção dos dispositivos	96
5.	Avaliação do número de camadas de filmes do derivado quinolínico.....	97
5.1.	Caracterização óptica	98
5.2.	Caracterização elétrica	99
6.	Conclusões.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Bandas de energia de materiais condutores, semicondutores e isolantes.	12
Figura 2: Diagrama esquemático da cela unitária tetragonal de SnO ₂	22
Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de aprisionamento de portadores de carga no modelo CBH.	25
Figura 4: Diagrama esquemático dos níveis energéticos (HOMO-LUMO) de moléculas orgânicas.	27
Figura 5: Diagrama esquemático do processo sol-gel para formação de filmes finos.	29
Figura 6: Processo de diálise da solução de SnO ₂ em diferentes estágios. (a) 2 dias, (b) 7 dias e (c) 10 dias.	31
Figura 7: Estrutura molecular da 4-(6-(dietilamina) -4 - fenilquinolina- 2-yl) ácido benzoico.	32
Figura 8: Diagrama esquemático dos contatos inferiores de FTO para medidas elétricas em (a) DQ, e (b) SnO ₂	34
Figura 9: Método de deposição por imersão.	36
Figura 10: Fluxograma referente ao processo de obtenção dos filmes de SnO ₂	37
Figura 11: Arquitetura para medidas elétricas no SnO ₂	37
Figura 12: Método de revestimento por spin-coating (rotação).	39
Figura 13: Arquitetura para medidas elétricas no DQ.	39
Figura 14: Imagem dos filmes do derivado quinolínico depositados por drop-casting utilizando como solvente (i) isopropanol, (ii) etanol, (iii) acetona e (iv) THF.	40
Figura 15: Imagem dos filmes do derivado quinolínico depositados por spin-coating de diferentes solventes e velocidades de spin, onde (i) acetona 3000 rpm, (ii) acetona 1000 rpm, (iii) THF 3000 rpm e (iv) THF 1000 rpm.	41
Figura 16: Arquitetura para o dispositivo formado no acoplamento de filmes finos de SnO ₂ e DQ que foram depositados sobre vidro com contatos inferiores de FTO (a) contatos paralelos inferiores e (b) Contatos perpendiculares de Sn/FTO.	42
Figura 17: Princípio de funcionamento do equipamento de microscopia confocal.	44
Figura 18: Difração de raios X em um cristal.	46
Figura 19: Possíveis transições eletrônicas em materiais moleculares.	49
Figura 20: Diagrama hipotético simplificado referente a transição eletrônica e seus processos de absorção e emissão.	50
Figura 21: Diagrama esquemático da incidência do Laser de He-Cd e LED InGa _N nas amostras.	55
Figura 22: Emissão óptica do LED de InGa _N	56
Figura 23: Emissão óptica do Laser de He-Cd.	56

Figura 24: (a) MEV da amostra de SnO ₂ (02), (b) MEV do degrau formado entre o substrato e o filme de SnO ₂ (02).....	58
Figura 25: Topologia do filme utilizado para estimar espessura (microscopia confocal).	58
Figura 26: DRX das amostras de SnO ₂ (02).	59
Figura 27: (a) Espectro de transmitância, Detalhe: Espectro de absorbância e (b) gráfico de Tauc, da amostra de SnO ₂ supondo transição direta. Detalhe: transição indireta.....	60
Figura 28: Medidas de TG e DTA para o pó de SnO ₂	61
Figura 29: (a) <i>i</i> vs. <i>V</i> e (b) <i>i</i> vs. <i>T</i> , da amostra SnO ₂ (02); Detalhe. gráfico de Arrhenius.	62
Figura 30: <i>i</i> vs. <i>t</i> da amostra de SnO ₂ com intervalos de excitação e decaimento.	64
Figura 31: Microscopia confocal com magnificação de 20x das amostras depositadas via drop-casting com diferentes solventes. (a) isopropanol, (b) ethanol, (c) acetona e (d) tetraidrofurano...66	
Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura das amostras depositadas via spin-coating com uma camada e velocidade de rotação de 3000 rpm utilizando (a) acetona e (b) THF como solvente.....	67
Figura 33: (a) Ciclovoltametria referente a eletrodeposição do derivado quinolínico e (b) microscopia confocal da amostra obtida por eletrodeposição.	68
Figura 34: DRX das amostras de quinolina solubilizadas em diferentes solventes.....	69
Figura 35: Espectros de transmitância dos filmes de quinolina depositados via (a) drop-casting e (b) spin-coating, utilizando diferentes solventes para solução precursora. Os pontos marcados referem-se a mínimos locais de transmitância (bandas de absorção).	71
Figura 36: Espectros de Absorbância dos filmes de quinolina depositados via (a) drop-casting e (b) spin-coating, utilizando diferentes solventes para solução precursora.	72
Figura 37: Espectros normalizados de absorção e emissão óptica dos derivados quinolínicos solubilizados em (a) acetona e (b) THF com excitação óptica em 410 nm, e deconvolução das curvas de emissão óptica da quinolina dissolvido em diferentes solventes (c) Acetona e (d) Tetraidrofurano.	73
Figura 38: Fluorescência das soluções de quinolina dissolvidas em água, THF e acetona.	75
Figura 39: Medidas de TG, DTG e DTA para o pó do derivado quinolínico utilizado.	76
Figura 40: <i>i</i> vs. <i>V</i> dos filmes de derivado quinolínico depositado a partir de diferentes solventes depositados por drop-casting, no escuro.....	77
Figura 41: <i>i</i> vs. <i>V</i> dos filmes de derivado quinolínico dissolvido em diferentes solventes depositados por drop-casting, utilizando fontes de (b) LED (450 nm) e (c) He-Cd (325 nm) para excitação óptica.	78
Figura 42: <i>i</i> vs. <i>V</i> do filme de derivado quinolínico depositado a partir de solução de THF e Acetona com 3000 rpm, utilizando fontes de LED (450 nm) e He-Cd (325 nm) para excitação óptica. (a) <i>i</i> vs. <i>V</i> dos filmes utilizando THF, (b) aproximação das curvas <i>i</i> vs. <i>V</i> (Led e He-Cd) dos filmes	

utilizando THF, (c) i vs. V dos filmes utilizando Acetona e (d) aproximação das curvas i vs. V (LED e He-Cd) dos filmes utilizando Acetona.	79
Figura 43: i vs. V do filme de derivado quinolínico depositado a partir de solução de (a) THF e (b) Acetona, com 1000 rpm, utilizando fontes de LED (450 nm) e He-Cd (325 nm) para excitação óptica com velocidade de spin 1000 rpm.	80
Figura 44: i vs. V em diferentes temperaturas para as amostras (a) QASpinTHF3000 e (b) QASpinACE3000.	83
Figura 45: (a) i vs. T com 50 V de potencial aplicado e (b) R vs. T , das amostras de derivado quinolínico depositadas utilizando THF e acetona.	84
Figura 46: Gráfico de Arrhenius para amostras de derivado quinolínico.	85
Figura 47: Curvas de corrente elétrica fotoexcitada e decaimento da corrente da amostra QASpinACE3000 em diferentes temperaturas. (a) 300 e 350 K, (b) 430 e 495 K.	86
Figura 48: Curvas de corrente elétrica fotoexcitada e decaimento da corrente da amostra QASpinTHF3000 em diferentes temperaturas. (a) 300, 350 K e 395 K, (b) 430 e 495 K.	86
Figura 49: (a) Espectros de Transmissão das heteroestruturas e (b) Espectros de absorvância das heteroestruturas depositadas.	88
Figura 50: Topologia dos dispositivos obtidas por microscopia confocal. (a) disSA3000; (b) disST3000.	89
Figura 51: (a) i vs. V em diferentes temperaturas para dispositivo disST3000; (b) i vs. V em temperatura ambiente para dispositivos disST3000 e disSA3000. Curva para SnO_2 (02) é mostrada para comparação.	90
Figura 52: i vs. T do dispositivo e dos materiais separados que compõem a heteroestrutura onde (a) refere-se ao dispositivo com camada de DQ solubilizado em THF e (b) a comparação entre medidas para amostras de DQ e SnO_2 de forma de filme isolado e como heteroestrutura.	91
Figura 53: (a) Diagrama do dispositivo, com evidência do canal interfacial com características de 2DEG, possivelmente formado na união dos dois semicondutores analisados.	91
Figura 54: Representação da formação de um poço de potencial no acoplamento de dois semicondutores inorgânicos.	92
Figura 55: Representação do diagrama de bandas simplificado do acoplamento entre derivado quinolínico e SnO_2 referente a heteroestrutura formada.	93
Figura 56: i vs. V com contatos transversais dos dispositivos confeccionados com o DQ dissolvido em acetona e THF.	94
Figura 57: Representação simplificada do diagrama de bandas do dispositivo com contatos transversais quando submetido a uma diferença de potencial. Detalhe: Representação do comportamento dos portadores de carga nesse sistema.	95

Figura 58: (a) curva de excitação óptica para o dispositivo disST3000. Detalhe. ampliação do gráfico entre 320 e 420 nm. (b) curva de emissão óptica do dispositivo disST3000.	96
Figura 59: (a) curva de excitação óptica para o dispositivo disSA3000. Detalhe. ampliação do gráfico entre 330 e 420 nm. (b) curva de emissão óptica do dispositivo disSA3000.	97
Figura 60: Curvas de transmitância das amostras com três camadas depositadas.	98
Figura 61: <i>i</i> vs. <i>V</i> no escuro das amostras de DQ depositadas via spin-coating com 3 camadas. ..	100
Figura 62: <i>i</i> vs. <i>V</i> das amostras do DQ com a incidência de luz, onde (a) 1000 rpm usando acetona, (b) 1000 rpm usando THF, (c) 3000 rpm usando acetona e (d) 3000 rpm usando THF, contendo 3 camadas.	102

Lista de símbolos e abreviações

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
CBH	→ Correlated Barrier Hopping
d	→ Espessura do filme
d_{hkl}	→ Distância entre planos paralelos para que ocorra a difração de raios-X
DQs	→ Derivados quinolínicos
DRX	→ Difração de raios-X
DTA	→ Análise térmica diferencial
DTG	→ Derivada da Análise Termogravimétrica
E_a	→ Energia de ativação
E_g	→ Energia de bandgap
ETL	→ Camada transportadora de elétrons
eV	→ Eletron Volt
h	→ Constante de Planck
HOMO	→ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HTL	→ Camada transportadora de buracos
$h\nu$	→ Energia do fóton
I	→ Corrente elétrica
I _A	→ Intensidade da luz absorvida pela amostra
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
LED	→ <i>Light emittion diode</i>
LUMO	→ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEV	→ Microscopia eletrônica de varredura
n	→ Número de portadores
OLEDs	→ <i>Organic light emittin diodes</i>
q	→ Carga do portador
R	→ Resistência elétrica
R%	→ Porcentagem de refletância
t	→ Tamanho dos cristalitos
T	→ Temperatura
TG	→ Análise Termogravimétrica
THF	→ Tetraidrofurano
V	→ Tensão aplicada
α	→ Coeficiente de absorção
λ	→ Comprimento de onda da radiação
θ	→ Ângulo de Bragg
ν	→ Frequência da onda da radiação
ρ	→ Resistividade

Lista de símbolos e abreviações

$\mu \rightarrow$ Micro

$\mu_e \rightarrow$ Mobilidade eletrônica

$^{\circ} C \rightarrow$ Graus Celsius

$n_e \rightarrow$ Número de portadores

$\phi_B \rightarrow$ Barreira de depleção de uma junção p-n

$\pi \rightarrow$ Estado de energia

vs. $\rightarrow$ Versus

Motivação e objetivos

Em meados de 1970 os estudos sobre plásticos modificados foram motivados pela possibilidade de deixarem de ser prioritariamente isolantes elétricos, para se tornarem condutores comparáveis aos materiais metálicos (ASSUNÇÃO, 2007; PAULSEN et al., 2020), o que foi revolucionário devido as inúmeras possibilidades tecnológicas, sendo atribuído o Premio Nobel de química de 2000 a Alan Heeger pelos estudos sobre condutividade em materiais poliméricos modificados (HEEGER, 2001), como OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) que utilizam das características particulares dos semicondutores orgânicos para emissão de luz. Transistores baseados em camadas orgânicas, dispositivos de armazenamento de energia e principalmente células solares (MYERS; XUE, 2012), são exemplos de onde o uso de semicondutores orgânicos se mostra muito eficiente, levando ao desenvolvimento de novas tecnologias de dispositivos. Deste modo, tanto condutores e semicondutores orgânicos tem sido amplamente visados devido as complexas funcionalidades nos quais os semicondutores inorgânicos cristalinos como o silício não conseguem reproduzir, tal como flexibilidade mecânica devido à baixa densidade desses materiais, associada a condutividade elétrica razoável e alta transparência (KATZ; HUANG, 2009; SONG et al., 2016). Assim, o interesse no estudo dos derivados quinolínicos e particularmente na forma de filme fino, está em possuírem características promissoras devido a boa condutividade elétrica, flexibilidade e alta transparência (MAHMOUD; DARWISH; QASHOU, 2019; ZEYADA et al., 2016), sendo de grande interesse para aplicação em optoeletrônica. Deste modo, o presente trabalho tem como intuito de investigar a deposição e caracterização de derivados quinolínicos, como também realizar a união de camadas orgânicas junto a filmes finos de dióxido de estanho, semicondutor óxido que já vem sendo bastante investigado em nosso grupo de pesquisa, devido a sua grande transparência na região visível do espectro eletromagnético, e propriedades elétricas favoráveis em sua forma não dopada como também com diferentes tipos de dopantes em sua matriz. Isso torna o SnO_2 atrativo para diferentes aplicações, como sensores de gases, células solares e dispositivos optoeletrônicos, sendo que é um semicondutor naturalmente do tipo n. Assim, levando em consideração a característica aceitadora dos derivados quinolínicos, decorrente de sua estrutura molecular que o torna um material do tipo p,

como também de suas características ópticas de transparência e luminescência, tornam o acoplamento com dióxido de estanho muito interessante em relação a confecção de dispositivos orgânico-inorgânicos do tipo junção p-n como OLEDs e camadas transportadoras de elétrons e buracos (ETL e HTL).

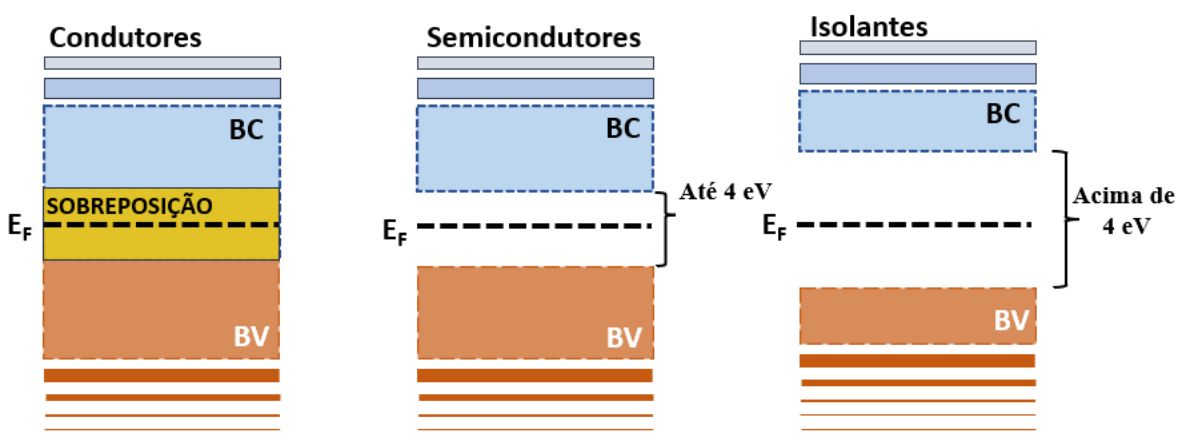
1. Introdução

1.1. Condutores, semicondutores e isolantes

Tanto materiais condutores, quanto semicondutores e isolantes são fundamentados pela teoria de bandas de energia no que se diz respeito a condutividade elétrica, que leva em consideração a interação dos elétrons que compõem os átomos dos materiais. No átomo isolado, os elétrons podem ocupar níveis de energia bem definidos em torno do núcleo atômico, desta forma, quando os átomos de um determinado material se arranjam por uma sucessão de ligações químicas surgem as bandas de energia, onde a banda de valência está relacionada aos níveis de energia ocupados pelos elétrons das ligações químicas do material, ou elétrons de valência, já a banda de condução refere-se aos níveis energéticos ocupados pelos elétrons “livres” ou fracamente ligados ao núcleo atômico, e que podem ser usados para conduzir energia elétrica na presença de um campo elétrico. A diferença entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência caracteriza o *bandgap* dos materiais (ASKELAND; WRIGHT, 2023; SZE; NG, 2006). De uma maneira simples pode-se dizer que para metais a banda de condução e de valência se sobrepõem como mostrado na Figura 1 devido ao tipo de ligação entre os átomos destes materiais (ligação metálica), assim já existem elétrons ocupando estados da banda de condução (SWART, 2011). Por outro lado, para semicondutores e isolantes que possuem ligações químicas mais fortes, sendo elas covalentes ou iônicas, surge uma região entre a banda de condução e valência no qual os elétrons não podem ocupar, essa região é chamada de *bandgap* (banda proibida), e significa que é necessário que os elétrons de valência recebam energia o suficiente para vencer o *bandgap* e ocupar a banda de condução para que haja condutividade elétrica (CALLISTER, 2002). Como os materiais isolantes tem energias de ligação mais fortes quando comparados com os materiais semicondutores, assim a diferença entre a banda de condução e valência é maior nos isolantes, caracterizando um maior *bandgap*, precisando de uma

quantidade maior de energia para que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução (em geral, um valor superior a 4 eV (ASKELAND; WRIGHT, 2023), podendo ocorrer até mesmo a degradação do material antes que isso ocorra, assim é atribuída uma baixa condutividade elétrica para materiais desta natureza (DE SOUSA CORREIA; DE MELO DANTAS; DE ANDRADE, 2017).

Figura 1: Bandas de energia de materiais condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: Adaptado de (CORREIA, et al., 2017).

Os materiais semicondutores por outro lado são caracterizados pelo *bandgap* inferior a 4 eV, uma vez que é possível fornecer energia térmica para que esses elétrons de valência ocupem a banda de condução, deste modo, os semicondutores ocupam uma posição intermediária em relação a condutividade elétrica quando comparado aos metais e materiais isolantes.

Por sua vez, os materiais semicondutores podem ser caracterizados como intrínsecos ou extrínsecos, estando a diferença relacionada aos defeitos na estrutura do material. Os semicondutores intrínsecos não possuem defeitos ou impurezas em sua composição, por outro lado, os semicondutores extrínsecos possuem defeitos que são responsáveis por alterar as características elétricas e ópticas dos materiais, e esses defeitos podem ser propositalmente adicionados na composição do material de modo a modular essas características. Neste caso são chamados de “dopantes” (ASKELAND; WRIGHT, 2023; KITTEL, 2005). Semicondutores extrínsecos podem ter uma característica do tipo n quando possuem um excesso de elétrons livres decorrente a átomos dopantes que incluem elétrons que não fazem ligação com os demais, ou tipo p quando uma impureza com a

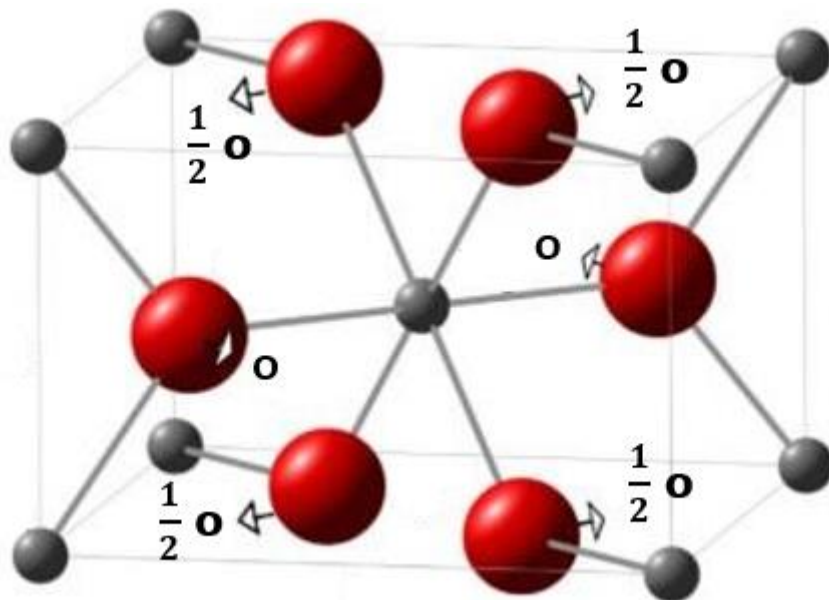
falta de um elétron para completar as ligações é introduzida, acarretando em um excesso de “buracos” que são regiões com mesmo valor de carga dos elétrons ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) porém com sinal positivo (SZE; NG, 2006). Na presença de um campo elétrico, a carga positivamente carregada na banda de valência (buraco), aparenta mudar devido ao movimento de elétrons vizinhos a essa camada preencherem constantemente este estado eletrônico vazio. Portanto, os elétrons localizados na banda de condução e os buracos na banda de valência movem-se em direções opostas quando uma diferença de potencial é aplicada (DE MELLO; DE BIASI, 1975)

1.2. Dióxido de estanho (SnO_2)

SnO_2 é um óxido metálico amplamente estudado devido suas aplicações tecnológicas, como contatos transparentes, camadas transportadoras de elétrons, sensores de gás e dispositivos optoeletrônicos (ADAMOWICZ et al., 2008; CARDOSO; LONGO; DE PAOLI, 2005; NOGAMI; ENOMOTO; HAYAKAWA, 2002; XIONG et al., 2018). Na forma de filmes finos o estudo do dióxido de estanho dopado também é de grande relevância, onde são largamente utilizados como em diversos sistemas eletrônicos, diodos emissores de luz, e condutores óxidos transparentes (TCOs) que são amplamente utilizados como eletrodos em dispositivos optoeletrônicos baseados na emissão ou absorção de luz, como LEDs e células solares (DALAPATI et al., 2021; YANG et al., 2017). No entanto, o mecanismo responsável pela condutividade elétrica tipo-n de SnO_2 sem dopagem ainda não é completamente conhecido. As hipóteses mais aceitas são de que durante o processamento desse material são introduzidos tanto vacâncias de oxigênio, como átomos de estanho intersticiais, atuando como doadores, de modo que liberam elétrons para a banda de condução. SnO_2 apresenta uma banda proibida larga (o *bandgap* do SnO_2 intrínseco é da ordem de 3,6 eV (TSUDA, 2000), e propriedades ópticas tecnologicamente atraentes, tais como alta refletividade na região do infravermelho e transparência no espectro visível. Filmes cristalinos de SnO_2 possuem estrutura tetragonal (rutilo) (LUPAN et al., 2008) com célula unitária possuindo seis átomos, sendo dois de estanho e quatro de oxigênio (CASALI et al., 2013), uma vez que é disposto 1/8 de cada átomo de estanho em cada vértice (cada átomo de Sn completo é compartilhado entre 8 celas) e um no centro da cela, como também 1/2 átomo de oxigênio em duas das faces da

cela e dois átomos completos dentro da cela, totalizando quatro átomos de oxigênio. Essa configuração pode ser verificada na Figura 2.

Figura 2: Diagrama esquemático da cela unitária tetragonal de SnO₂.



Fonte: (CASALI et al., 2013).

Os cristalitos deste material possuem dimensões nanoscópicas, e consequentemente, o espalhamento de elétrons no contorno de grão é o mecanismo dominante para o transporte elétrico. Alterações nas propriedades elétricas podem ser estudadas através dos mecanismos de captura de elétrons excitados por irradiação com luz monocromática. Em trabalhos desenvolvidos pelo grupo (FLORIANO et al., 2013; MORAIS, 2008; MORAIS; SCALVI, 2007; SCALVI; BUENO, 2019) foi observado a excitação de SnO₂ dopado com terras-raras, pela incidência de luz monocromática, que contribuiu para melhor conhecimento do material visando sua utilização em dispositivos optoeletrônicos, como por exemplo, em dispositivos eletroluminescentes.

1.3. Condutividade elétrica em materiais orgânicos

A possibilidade de explorar a flexibilidade de materiais orgânicos e sua aplicação em dispositivos, levou a eletrônica orgânica a um salto desde seu descobrimento até suas aplicações (RIVERA; TEIXEIRA, 2014). Deste modo o entendimento sobre o

comportamento elétrico no interior desses materiais é de suma importância, já sua estrutura difere de materiais inorgânicos.

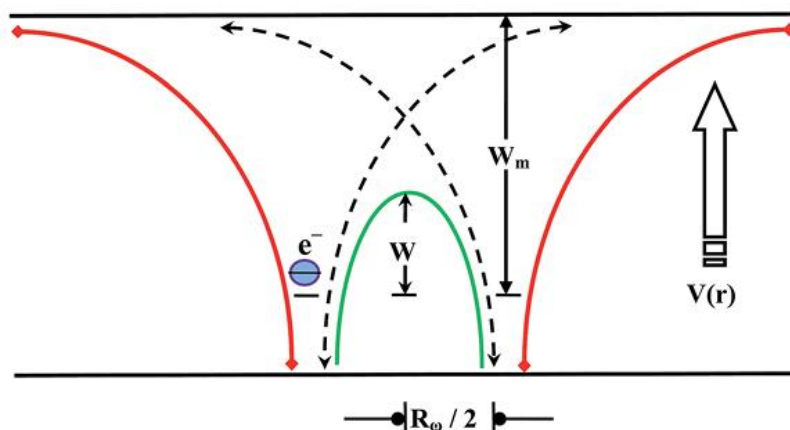
Materiais orgânicos constituem a classe de materiais baseados em carbono e hidrogênio, deste modo, quando uma longa cadeia se repete a partir de um monômero baseado nesses elementos se obtém os polímeros, que originalmente se comportam como isolantes elétricos (DIAS; SILVA, 2012). Porém com o desenvolvimento científico e tecnológico, a possibilidade de condução elétrica nesses materiais se tornou de grande interesse. A condutividade elétrica nesses materiais se deve a conjugação de suas cadeias, havendo alternância entre ligações simples e duplas acarretando em elétrons desemparelhados na cadeia polimérica. Por outro lado, o fato de haver uma sequência de ligações dá origem a uma distribuição contínua dos estados de energia, em outras palavras, dando origem as bandas de energia dos materiais poliméricos orgânicos (DIAS; SILVA, 2012).

Vale ressaltar que as ligações duplas entre os átomos de carbono caracterizam-se como ligações fortes (ligações σ) que estão relacionadas as ligações covalentes entre esses átomos, e ligações fracas (ligações π), que são menos localizadas, o que torna esses elétrons deslocalizados responsáveis pela condução elétrica uma vez que possuem uma energia inferior aos elétrons de ligações σ . Deste modo, a menor energia de ligação desses elétrons faz com que sejam facilmente retirados da cadeia, caracterizando um polímero condutor de portadores positivos, ou *tipo-p*, por outro lado no acréscimo de espécimes doadoras de elétrons (dopantes) na matriz desses polímeros o tornam um condutor de elétrons, ou *tipo-n*.

É proposto o modelo CBH (*correlated barrier hopping*) para explicar o mecanismo de condução elétrica dos ligantes e complexos em um sólido orgânico, onde o elétron ou buraco salta de um estado localizado para o próximo. Sempre que é transferido para outro local (ZEYADA; EL-NAHASS; EL-SHABAAN, 2016), as moléculas que o circundam respondem a esta perturbação com mudanças estruturais e o elétron ou buraco fica temporariamente preso no poço de potencial. O portador de carga permanece neste local até ser ativado termicamente para migrar para outro local (EL-GHAMAZ et al., 2011). Outro aspecto deste mecanismo de salto de carga é que o elétron ou buraco tende a se associar a defeitos locais, de modo que a energia de ativação para o transporte de carga também pode incluir a energia de liberação dos portadores de carga de sua posição associada ao defeito (EL-GHAMAZ et al., 2011; MEHTA et al., 2005).

Um polímero degenerado do tipo-p em seu estado fundamental, pode acomodar uma ou duas cargas em uma distorção de sua cadeia polimérica (defeito), sendo essas quasi-partículas denominadas pólarons e bipólarons, respectivamente. Ambos estão relacionados a estados eletrônicos acompanhados da distorção da rede (ou da cadeia polimérica) que também está ligada diretamente a temperatura, deste modo os pólarons ou bipólarons descritos primeiramente por Lev Landau em 1933 (LANDAU, 1933) descrevem a movimentação de portadores de carga em um cristal iônico no qual poderiam ser aprisionados devido a interação com os quantas de vibração dessa rede, os fônons. No entanto, o conceito de pólarons e bipólarons são extrapolados para polímeros conjugados (BELJONNE et al., 2001) devido aos defeitos (ou sítios) responsáveis por armadilhar os portadores de carga que se movimentam devido a interação com a vibração da rede. Assim, quando esses sítios acomodam uma única carga (polaron) ocasionam o surgimento de dois níveis intrabandgap no polímero que são parcialmente preenchidos. Todavia, quando duas cargas (bipolaron) ocupam esses sítios, dois níveis também irão surgir, porém desocupados (NAGASHIMA, 2000). Portanto, de acordo com o modelo CBH a condução eletrônica em materiais poliméricos ocorre devido ao preenchimento de estados localizados vazios por esses pólarons ou bipólarons, no qual podem ser liberados ocupando sítios subsequentes de forma aleatória, ou quando na aplicação de um campo elétrico são orientados de modo a comporem uma corrente elétrica. A Figura 3 ilustra o caso de dois poços de potencial (dois sítios) de distância R entre eles, que se sobrepõem fazendo com que a barreira de potencial efetiva diminua de W_m para W , possibilitando que os portadores de carga aprisionados nesse poço possam vencer essa barreira e se deslocarem a outros sítios. Quando existe apenas um portador envolvido como traz a Figura 3, trata-se de um polaron, entretanto se houver dois portadores passa a ser denominado bipolaron.

Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de aprisionamento de portadores de carga no modelo CBH.



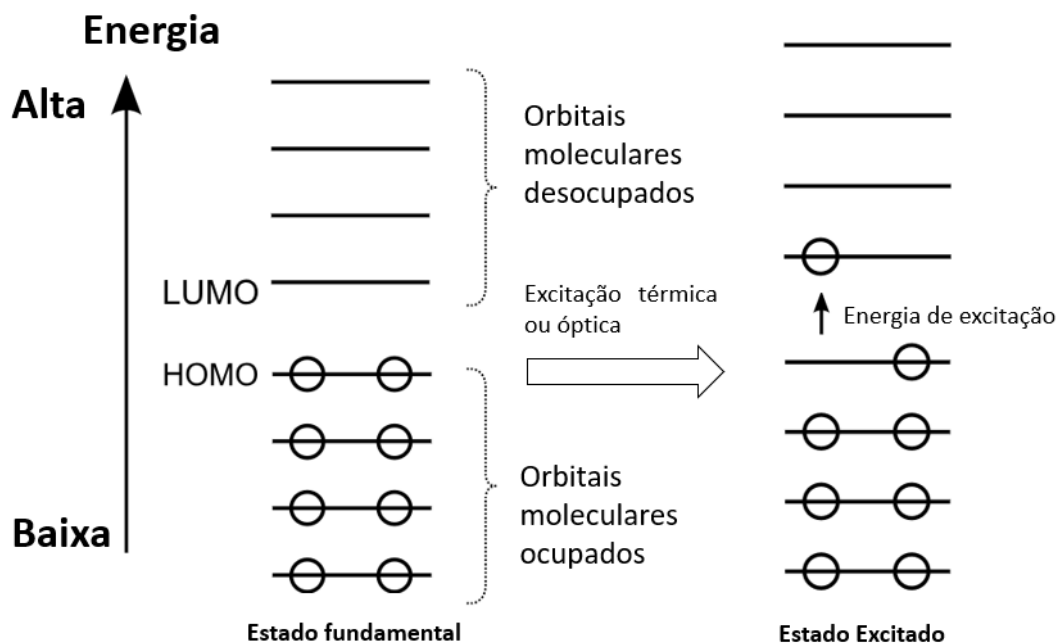
Fonte: (SHARMA; MEHTA, 2017).

1.3.1. Derivados quinolínicos

Derivados quinolínicos têm sido aplicados eficientemente na química de polímeros, na eletrônica e optoeletrônica orgânica, gerando materiais altamente eficientes no transporte de elétrons (DUMOUCHEL et al., 2003). O núcleo quinolínico está presente em uma grande variedade de produtos naturais e drogas (MICHAEL, 2002). Este apresenta em sua estrutura central um grupo funcional aza-heterocíclico aromático, ou seja, um núcleo heterocíclico nitrogenado, com um anel benzênico fundido nas posições 2 e 3 de um anel piridínico. Devido a esta estrutura, os derivados quinolínicos possuem uma forte característica aceitadora de elétrons, como também, é possível que decorrente da quebra de conjugação de sua cadeia molecular ocorra a falta de elétrons no sistema (YU, 1988). Desta forma, os derivados quinolínicos apresentam uma tendência a se comportar como semicondutor do tipo-p, ou seja, com participação maioritária de buracos na condutividade elétrica. Também possuem alta estabilidade térmica e oxidativa, além de propriedades optoeletrônicas interessantes (PANDEYA; TYAGI, 2012). Dentre as aplicações dos derivados quinolínicos na área de materiais, pode-se destacar a luminescência na faixa do azul (RAUT; DHOBLE; PARK, 2013), outras aplicações envolvem fibras ópticas, fotônica e diodos emissores de luz (KOŚCIENÍ et al., 2004; SHAO et al., 2021). Polímeros luminescentes foram obtidos usando monômero dimetacrilato e corante de quinolina como foto iniciador (ALARCON et al., 2019). Os derivados quinolínicos costumam a apresentar uma forte absorção numa ampla faixa de

comprimento de onda 200 a 800 nm, com bandas atribuídas aos segmentos de ligações duplas moleculares C = C dos grupos fenil presentes nos diferentes grupos ligados a matriz da quinolina (SHAHAB et al., 2015a). Apresentam também uma fraca absorção no infravermelho próximo, de comprimento de onda na faixa de 800 a 2500 nm, atribuído a baixa energia de transição do nível energético π -conjugado (EL-GHAMAZ et al., 2014), onde os picos de absorção que podem estar presentes normalmente dizem respeito aos solventes utilizados na obtenção dos materiais pela técnica *sol-gel*. Os derivados quinolínicos quando depositados na forma de filme fino possuem um aumento em seu gap óptico devido ao aumento na espessura do filme, uma vez que aumenta também a taxa de recombinação dos elétrons excitados pelo aumento na quantidade de defeitos no material, influenciando assim as características de absorção óptica dos derivados quinolínicos (MAHMOUD; DARWISH; QASHOU, 2019). Similar aos compostos inorgânicos, os compostos orgânicos formam bandas de energia separadas por uma determinada região proibida devido a quantização de energia dos elétrons, região denominada de *gap*. No caso de materiais orgânicos, os níveis separados pelo gap são HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) de energia mais baixa, que está inicialmente ocupado e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de maior energia sendo que inicialmente está desocupado como mostrado na Figura 4. Deste modo, o comportamento eletrônico dos materiais orgânicos está intrinsecamente ligado a transição eletrônica entre estes dois níveis, podendo obter características semelhantes a materiais semicondutores (SHINAR, 2004). São várias as características das quais podem influenciar o valor da energia de gap para compostos orgânicos, todavia no que se diz respeito aos derivados quinolínicos o valor está em torno de 1 a 3 eV (GAML, 2018).

Figura 4: Diagrama esquemático dos níveis energéticos (HOMO-LUMO) de moléculas orgânicas.



Fonte: adaptado de (LACERDA JÚNIOR et al., 2007).

2. Materiais e métodos

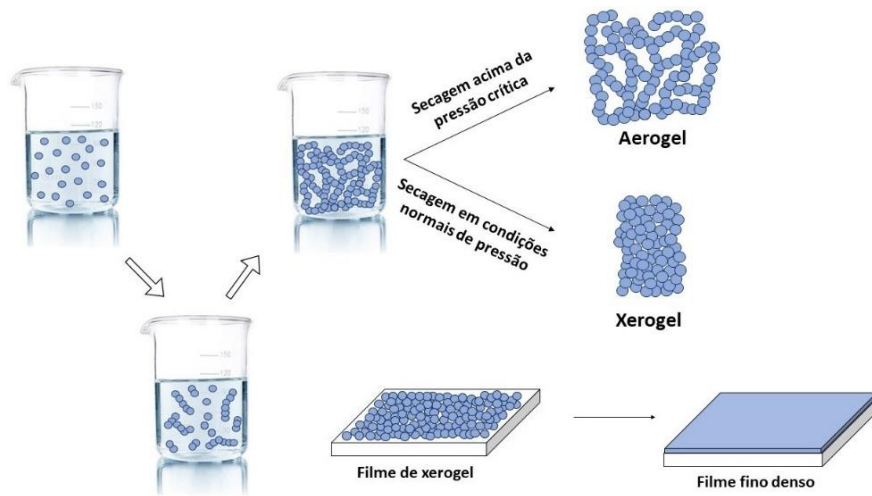
Foram utilizados diferentes métodos para a obtenção dos materiais utilizados neste trabalho. Para obtenção de filmes finos de dióxido de estanho partiu-se de soluções obtidas pela técnica *sol-gel* e para os DQs partiu-se de uma reação multicomponente simples, onde o pó deste material foi produzido e cedido para posterior dissolução em diferentes solventes pelo Laboratório de Síntese Orgânica e Processos.

2.1. *Sol-gel*

O método químico de *sol-gel* tem como principal característica os processos de hidrólise e condensação para obtenção de soluções unitárias de alta homogeneidade e pureza (NIEDERBERGER; PINNA, 2009). O método possui também alta aplicação industrial devido a sua simplicidade, baixo custo e escalabilidade de produção (OWENS et al., 2016) obtendo-se diferentes tipos de materiais com baixa temperatura de trabalho, o que pode ser interessante para aplicação junto a materiais orgânicos sensíveis. O processo é baseado na eliminação do solvente utilizado na solução precursora (o sol)

alterando-se para o estado de gel, assim a secagem do gel promove o encolhimento volumétrico obtendo uma estrutura sólida, seja na forma de filmes finos, pós nanoestruturados ou cerâmicas densas, como por exemplo nano óxidos metálicos (BOKOV et al., 2021). Considerando que o processo envolve a transição da solução do estado de sol para gel, várias técnicas são utilizadas para o processo de remoção do solvente, como imersão e emersão (*dip-coating*), revestimento por rotação (*spin-coating*), revestimento capilar e spray. Um dos aspectos de interesse é a baixa temperatura de trabalho que geralmente são inferiores a 100 °C. O mecanismo envolvido no processo sol-gel para confecção de óxidos metálicos é baseado na ligação dos átomos dos metais com as hidroxilas ou oxigênios provenientes do processo de condensação $M - OH - M$ ou $M - O - M$ (onde M é referente ao metal de trabalho) após sucessivos processos de hidrolise ocorridos no sistema. Deste modo, as partículas que possuem dimensões da ordem de 1 a 100 nm ficam dispersas pela mistura formando uma suspensão coloidal, e tal suspensão caracteriza a formação do “sol” (JYOTI; VIJAY; RADHA, 2013). Todavia, vários são os parâmetros que determinam o processo de hidrolise e condensação, como pH da solução, temperatura, o solvente utilizado e os materiais precursores. O “gel” desta forma ocorre devido a interação das partículas dispersas no “sol”, onde as moléculas se alinham de modo a ocupar toda a extensão do local de reação (LAMY-MENDES; SILVA; DURÃES, 2018) levando a uma certa compactação para formação do óxido metálico. Deste modo, a solução passa do estado de partículas suspensas e dispersas para grandes moléculas alinhadas e ao se realizar o processo de secagem do solvente pode-se obter aerogel (acima da pressão crítica) ou o xerogel (condições normais de pressão), como mostrado na Figura 5.

Figura 5: Diagrama esquemático do processo sol-gel para formação de filmes finos.



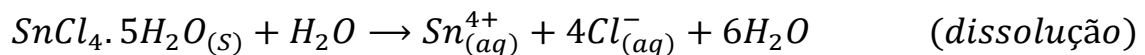
Fonte: adaptado de (BOKOV et al., 2021).

Ao depositar o xerogel em determinada superfície e realizado o tratamento térmico adequado obtém-se um filme fino denso como resultado.

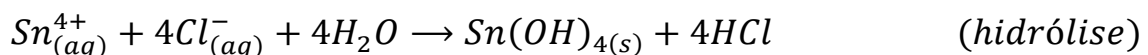
2.2. Obtenção da solução de SnO_2

Com o intuito de realizar a deposição dos filmes finos de SnO_2 , foi necessário preparar uma solução precursora baseada no método *sol-gel* partindo do sal precursor tetracloreto de estanho penta hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) para produção do dióxido de estanho não dopado. Esse processo pode ser equacionado pelas reações citadas na secção 2.1 e são esquematizadas a seguir (RAVARO; DOS SANTOS; SCALVI, 2009):

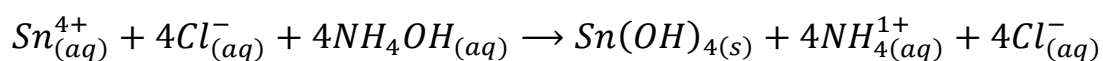
Primeira etapa:



Segunda etapa:



Terceira etapa:



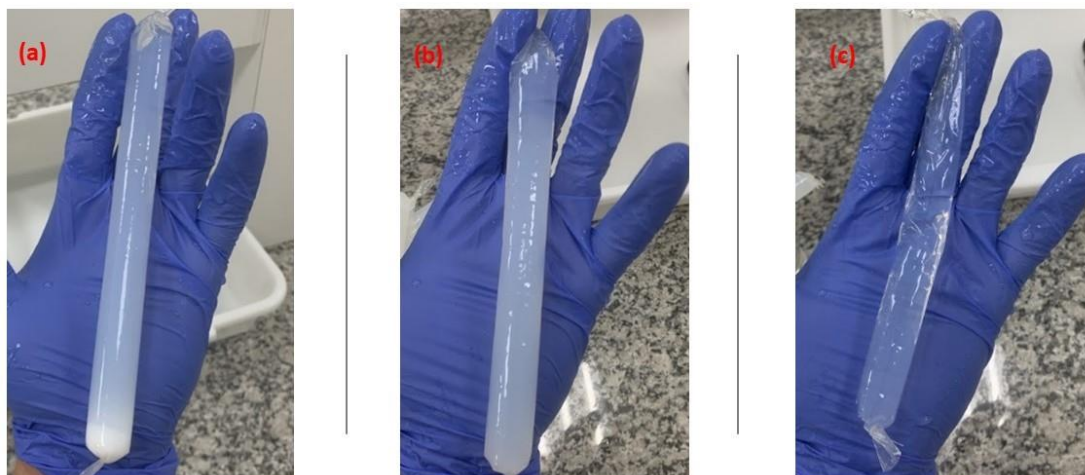
Quarta etapa:



Na primeira etapa foram utilizados 8,76 g de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (98% de pureza) dissolvido em 50 mL de água deionizada originando uma solução precursora de 0,5 M de concentração, com posterior agitação magnética. Após a total dissolução do sal em água é obtido os íons $Sn_{(aq)}^{4+}$ e $4Cl_{(aq)}^{-}$, onde se é obtido 2,96g de estanho. Na segunda etapa ocorre o processo de hidrólise dando origem a 4,65g de hidróxido de estanho, porém não são todos os espécimes do íon $Sn_{(aq)}^{4+}$ que reagem no processo, assim, para que o processo de hidrólise seja acelerado é adicionado NH_4OH gota a gota ainda sob constante agitação até que o pH da solução fique em torno de 11 indicando que todo Sn fosse consumido, controlado por um pHmetro de precisão $\pm 0,1$ modelo DM-10 da *Digimed*. O produto obtido na terceira etapa é colocado em membranas semipermeáveis de celulose para que sejam submetidas ao processo de diálise. O processo de diálise é de suma importância para que haja a eliminação dos íons Cl^{-} e NH_4^{+} , uma vez que esses íons são menores, e atravessam a membrana devido à pressão osmótica entre o meio interno e externo das membranas semipermeáveis, sendo necessários 10 dias de diálise em fluxo constante de água deionizada para que ocorra a eliminação total dos íons do interior das membranas (RAVARO; SANTOS; SCALVI, 2009). Nesta etapa ocorre uma mudança na aparência das soluções como mostrado na Figura 6. Em 6(a) a solução tem aparência esbranquiçada devido à grande concentração dos íons, porém nota-se em 6(b) e 6(c) um aumento na transparência da mesma, após transcorrido 7 e 10 dias de diálise, o que significa eliminação do conteúdo indesejado. Na quarta etapa, após a eliminação de íons amônia e íons cloreto ocorre a desidratação do hidróxido de estanho gerando 3,75g de SnO_2 que está suspenso em uma solução final de 500 mL. Esse volume de solução é

medido ao final do processo e é obtido devido a troca osmótica entre o meio externo (água) e o meio interno (íons de cloreto e amônia), assim ao final do processo os saquinhos ficam cheios de dióxido de estanho suspenso em água, com pH em torno de 7.

Figura 6: Processo de diálise da solução de SnO_2 em diferentes estágios. (a) 2 dias, (b) 7 dias e (c) 10 dias.



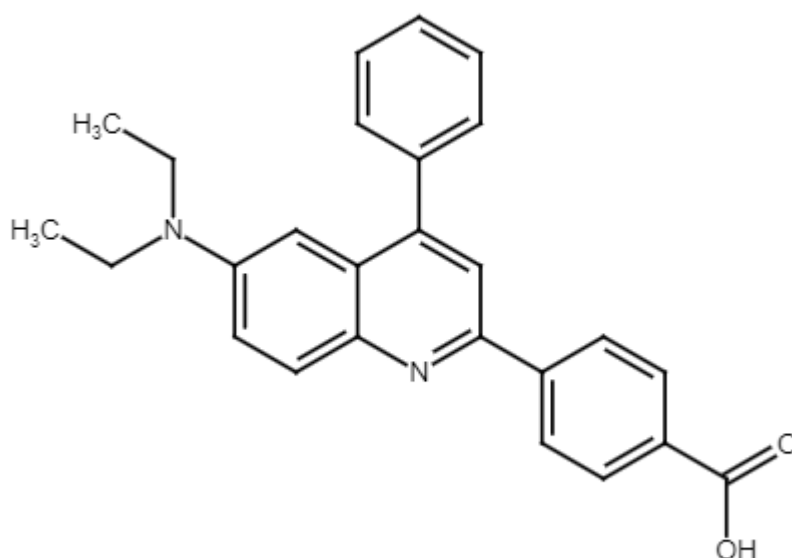
Fonte: Do Autor.

Ao término do processo, foi obtido uma solução de 0,05 M de dióxido de estanho, que posteriormente foi reduzida em 75 % do seu volume até atingir a concentração estimada de 0,2 M. Essa redução visa obter maior viscosidade, que é um parâmetro que influencia na molhabilidade do substrato, sendo um dos fatores importantes para uma boa deposição. Para obter uma suspensão com maior dispersão dos coloides, que influencia a obtenção de filmes de melhor qualidade, foi adicionado 0,1 mL do surfactante Triton X100 em 10 mL de SnO_2 , o que levou a filmes com maior homogeneidade e rugosidade devido ao aumentada aderência dos filmes no substrato (FONSECA et al., 2021). Esse aumento da aderência é devido a formação de micelas, o que evita aglomeração de partículas e promove a distribuição de partículas metálicas de Sn pelo colóide e a homogeneização da morfologia, após a deposição do filme. (DING et al., 2010; FONSECA et al., 2021; JEAN; RING, 1986).

2.3. Obtenção da solução do derivado quinolínico

O derivado quinolínico utilizado no trabalho é o 4-(6-(dietilamina)-4 - fenilquinolina-2-yl) ácido benzoico, cuja estrutura pode ser vista na Figura 7.

Figura 7: Estrutura molecular da 4-(6-(dietilamina)-4 - fenilquinolina-2-yl) ácido benzoico.



Fonte: (MARTINS et al., 2022).

Foi utilizado reação multicomponente simples entre derivados de anilina, derivados de aldeído e fenilacetileno em água, porém com ácido clorídrico como catalisador. O processo consiste na adição de 1 mL de ácido clorídrico 0,5 M junto a um balão de fundo redondo que continha 0,1501 g de ácido 4-formilbenzóico um derivado de benzaldeído (0,1 mmol), 0,1643 g de dietil-p-fenilenodiamina um derivado de anilina de (0,1 mmol) e 0,1023 g de fenilacetileno (0,1 mmol), submetidos a aquecimento para solubilização dos reagentes e posterior refluxo e agitação por 72 horas. A mistura obtida foi lavada com 5 mL de água deionizada e 5 mL de acetato de etila, como também o pH da solução foi neutralizado utilizando hidróxido de sódio 2 M. Assim, a fase orgânica foi solubilizada com acetato de etila, lavada com cloreto

de sódio e seca sobre sulfato de magnésio anidro (MARTINS et al., 2022). Após obtido o pó puro do material, foi dissolvido em dois solventes diferentes, Acetona e Tetraidrofurano (THF), com finalidade de realizar a deposição na forma de filmes finos. A escolha dos solventes foi feita buscando rápida dissolução do derivado quinolínico na forma de pó nos solventes escolhidos, e também que propiciassem fluorescência nessas soluções, como observado anteriormente pelo nosso grupo colaborador (SANTOS et al., 2017).

2.4. Técnicas de deposição e preparo dos filmes finos

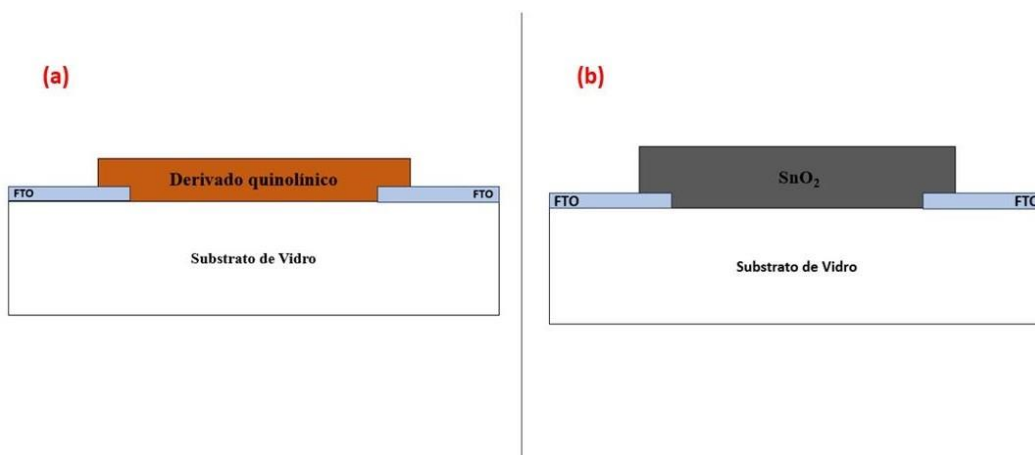
Nesta secção são descritos os métodos utilizados para obtenção dos filmes finos de dióxido de estanho e do derivado quinolínico (DQ). Os substratos para o crescimento dos filmes finos foram selecionados de acordo com cada técnica de caracterização. Para medidas ópticas, morfológicas e estruturais foram utilizados substratos de SiO₂ (sílica), uma vez que a absorção óptica desse material ocorre no ultravioleta, o que possibilita a realização de caracterizações utilizando comprimentos de onda na faixa do visível até o ultravioleta próximo do espectro eletromagnético sem a influência do substrato, como também, permite tratamentos térmicos mais elevados já que a transição vítrea desse material é superior ao vidro borossilicato e *soda-lime*.

Para caracterizações elétricas é necessário que a amostra contenha contatos elétricos que colem os portadores de carga permitindo o fluxo de corrente elétrica. Desse modo, uma estratégia utilizada foi a utilização de contatos elétricos de FTO (*Fluor Tin Oxide*). Para isso, foi utilizado um substrato comercial de FTO depositado sobre vidro *soda-lime*, onde foi realizada a eliminação de FTO em áreas específicas para que o vidro ficasse exposto e formando um canal entre as duas extremidades com o FTO que não foi removido, como é possível visualizar na Figura 8. O FTO é utilizado devido sua baixa resistência elétrica (por volta de 30 Ω medido a uma distância de 2 mm), que é comparada à de alguns metais, o que permite que seja usado como contatos elétricos eficientes. Após a remoção do FTO, o material de estudo (SnO₂ ou derivado quinolínico) é depositado nessa região diretamente em contato com o vidro *soda-lime*, a Figura 8 ilustra o dispositivo para caracterização elétrica utilizando o contato de FTO em suas extremidades. De modo a proteger essas extremidades contendo FTO da corrosão, foi utilizada fita Kapton poliamida resistente a altas temperaturas e inserido zinco metálico

na região indesejada, ou seja, onde não era coberta pela fita, sendo posteriormente despejado ácido clorídrico (HCl) sobre esta região, já que o uso de um ácido forte não é o suficiente para dissolver o FTO. Portanto, o zinco é utilizado como catalisador para o processo gerando uma reação exotérmica que acarreta na total eliminação da camada de SnO₂ dopado com flúor (KOTOK et al., 2017). Posteriormente, um banho de água deionizada é realizado para que a reação pare de ocorrer e o resultado é um canal de aproximadamente 3 mm de largura.

O uso de diferentes substratos pode implicar em diferentes condições morfológicas nos filmes obtidos, o que pode estar relacionado diretamente em suas características como transporte elétrico e índice de refração. Todavia, ao longo do trabalho foi observado morfologia semelhante para os filmes crescidos, provavelmente devido a uma rugosidade média aproximada de ambos os substratos, na faixa de 0,5 nm a 3 nm para substratos de sílica (JIANG et al., 2007), como em torno de 1,3 nm para os substratos *soda-lime* (YU et al., 2002), levando ao sucesso na deposição dos filmes. Além disso, procurou-se fazer comparações entre mesmos tipos de medidas usando sempre deposições em mesmo tipo de substrato.

Figura 8: Diagrama esquemático dos contatos inferiores de FTO para medidas elétricas em (a) DQ, e (b) SnO₂.



Fonte: Do Autor.

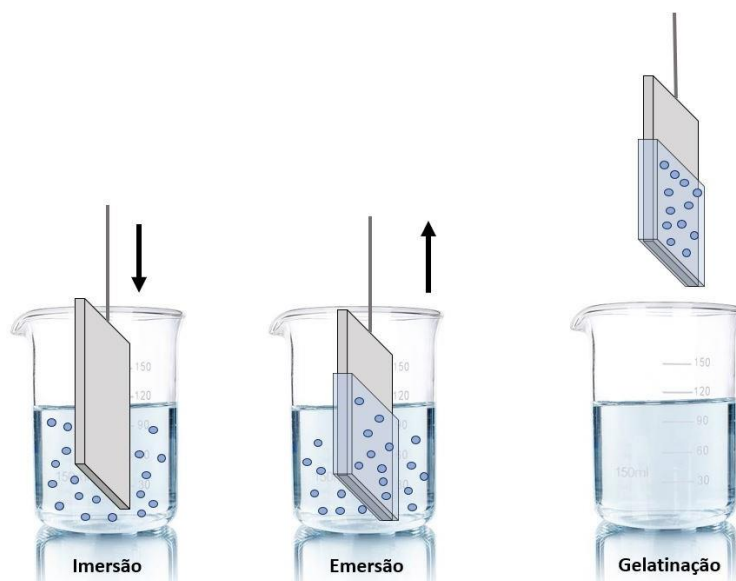
O substrato de sílica foi escolhido devido à alta transparência desde o infravermelho próximo até aproximadamente 190 nm, deste modo é interessante para utilização em medidas ópticas, principalmente de SnO₂ que possui borda fundamental de absorção no ultravioleta, e que poderia ser influenciada pelo uso de um substrato de vidro.

Tanto os substratos de Sílica, quanto vidro *soda-lime*/FTO foram submetidos a um processo intenso de limpeza, a fim de remover impurezas da superfície dos substratos. Assim, foram dispostos em um béquer contendo uma solução de 10% de detergente Neutro da MERCK e 90% de água deionizada e levados a um banho ultrassônico por 20 min, com o intuito de eliminar a parte orgânica mais grossa. Posteriormente, os substratos são passados para outro béquer contendo apenas água deionizada e novamente levados ao banho ultrassônico. O processo é repetido por duas vezes por 10 min para garantir total remoção do detergente. O excesso de água é retirado da superfície dos substratos que são levados a um béquer contendo acetona por 10 min, e assim parte da matéria orgânica restante é eliminada. Como última etapa deste processo, os substratos são dispostos em um béquer contendo álcool isopropílico por 10 min em banho com ultrassom, o que garante uma maior facilidade na secagem deles. Secagem está feita pelo soprador térmico serigráfico da STEINEL modelo HL500.

2.4.1. *Sol-gel-dip-coating*

O método de *dip-coating* ou método de revestimento por imersão, consiste na deposição de uma fina película uniforme sobre um certo substrato, onde pela repetição dos processos de imersão e emersão em uma determinada solução é obtido um filme fino (HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). O método de revestimento por imersão é caracterizado por ser simples e de baixo custo e seu processo depende basicamente de três etapas, como mostrado na Figura 9: 1) imersão de um substrato plano na solução precursora (no caso deste trabalho foi utilizada o tipo de solução *sol-gel*); 2) emersão ou retirada do substrato da solução. Após decorrido um determinado tempo da imersão o substrato é retirado do recipiente em questão, onde a velocidade de subida é controlada, deste modo, junto aos parâmetros da solução precursora como viscosidade, concentração e temperatura, é possível controlar de forma eficaz a espessura do filme formado; 3) Eliminação do solvente e gelatinação do filme depositado. Aqui o filme de xerogel é formado na superfície do substrato devido a eliminação parcial do solvente, assim, após eliminação total do solvente e tratamentos térmicos, um filme fino denso é formado independentemente da quantidade de camadas depositadas.

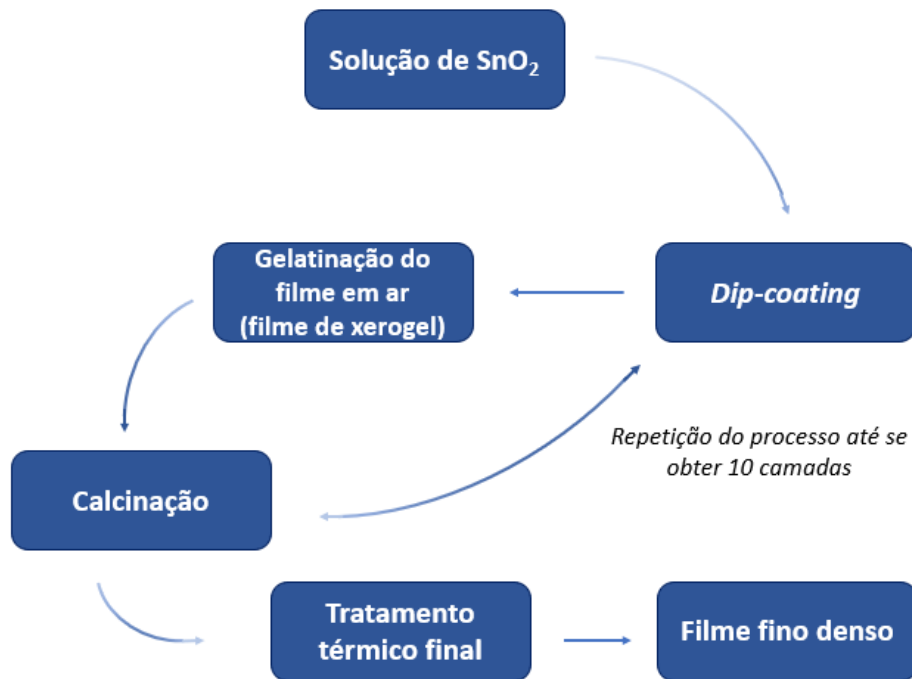
Figura 9: Método de deposição por imersão.



Fonte: adaptada de (HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017).

Para a confecção dos filmes finos de SnO_2 pelo método de dip coating, foi utilizado uma Bomba de Seringa MQBSG 1/302, ligada a um Controlador Microprocessado MQCTL2000-MP que está localizada no Laboratório de Fenômenos Eléto-Opticos da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru. A velocidade de imersão e emersão foi de 100 mm/min com posterior drenagem em atmosfera ambiente por 10 min e calcinação intermediária a 300 °C até atingir o total de 10 camadas, sendo levado para calcinação a 1000 °C para os filmes depositados sobre Sílica (essa temperatura também foi usada para tratamento térmico de pó de SnO_2) e 500 °C para os filmes depositados sobre vidro *soda-lime* após a corrosão do FTO superior formando o canal desejado, contendo os contatos de FTO nas extremidades (destinados a medidas elétricas). Esse processo é ilustrado no fluxograma da Figura 10, que representa a deposição dos filmes do óxido semicondutor SnO_2 .

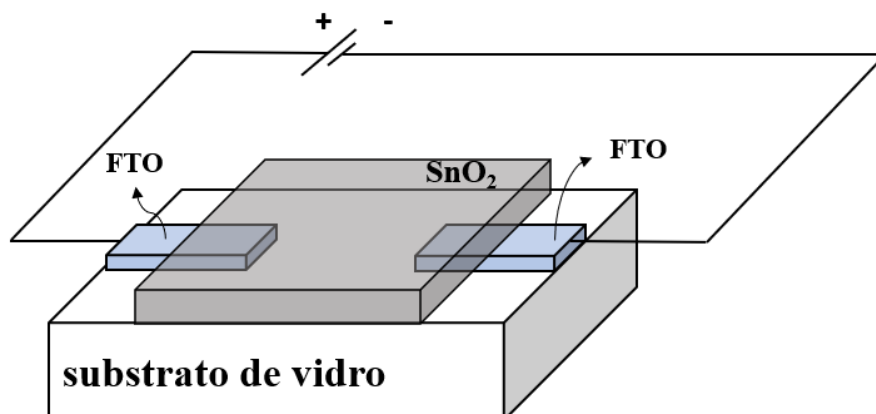
Figura 10: Fluxograma referente ao processo de obtenção dos filmes de SnO₂.



Fonte: Do Autor.

Para as medidas de caracterização elétrica no dióxido de estanho foram depositados os filmes sobre a área exposta após a corrosão da camada de FTO, que se refere ao vidro soda-lime, conforme já discutido, de modo que a arquitetura dos dispositivos pode ser verificada na Figura 11.

Figura 11: Arquitetura para medidas elétricas no SnO₂.



Fonte: Do Autor.

2.4.2. *Drop-casting*

O método de *drop-casting*, ou método de gotejamento, foi utilizado como primeira tentativa de deposição do derivado quinolínico, que foi adotado como procedimento devido a sua simplicidade. Os filmes obtidos aparentavam boa qualidade e assim justificaram a escolha do método. Esta técnica se baseia no gotejamento da solução precursora (ZUO; DING, 2021) (neste trabalho foi utilizada 100 μ L de solução com concentração de 1 mg/mL) sobre o substrato utilizado, a solução por sua vez espalha-se sobre o substrato de modo natural e é esperado 5 min até que ocorra a eliminação parcial dos solventes voláteis utilizados, que são isopropanol, etanol, tetraidrofurano e acetona. Na sequência as amostras são levadas ao forno EDGCON 3P a 70 °C por 20 min, a fim de eliminar por uma evaporação branda os solventes ainda presentes na superfície do substrato. A temperatura utilizada é próxima da temperatura de ebulição dos solventes utilizados justamente para promover uma volatilização lenta dos espécimes, já que uma temperatura alta poderia evaporar rapidamente aumentando a porosidade dos filmes durante este processo.

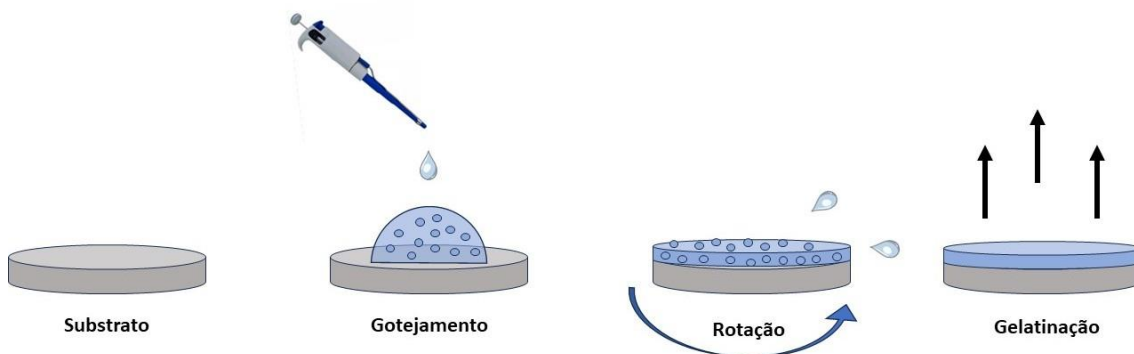
2.4.3. *Spin-Coating*

A técnica de *spin-coating* para deposição de filmes finos consiste na aplicação da força centrífuga criada devido a rotação do substrato para que a solução precursora anteriormente gotejada seja uniformemente espalhada, com posterior evaporação do solvente (HEDAYAT; DU; ILKHANI, 2017). A velocidade angular que o substrato é submetido está diretamente ligada à velocidade radial tomada pela solução que ocasiona o espalhamento, deste modo a velocidade angular é fator importantíssimo para controle da espessura do filme fino depositado, como também a viscosidade e concentração da solução.

É possível verificar na Figura 12 as etapas do procedimento de *spin-coating*, onde inicialmente é posicionado o substrato que estará submetido a uma velocidade angular constante, logo após é gotejada a solução precursora de interesse. No caso deste trabalho para comparação com o método de *drop-casting*, foi utilizado concentração de 100 μ L para a solução e duas velocidades de rotação diferentes 1000

e 3000 rpm para verificação dos filmes como monocamada. Similar aos filmes depositados via *drop-casting* as amostras aqui também são levadas ao forno EDGCON 3P a 70 °C por 20 min, a fim de eliminar qualquer solvente ainda presente na superfície do substrato, para os filmes multicamadas foi utilizado o mesmo tempo e temperatura a cada camada.

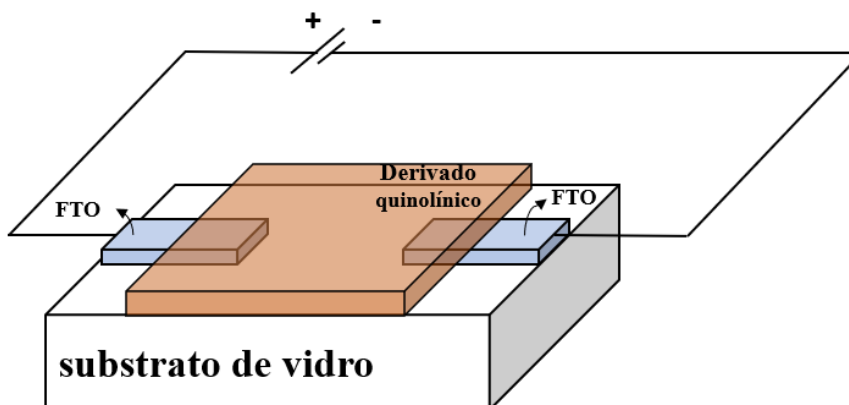
Figura 12: Método de revestimento por *spin-coating* (rotação).



Fonte: Do Autor.

Para realizar medidas de caracterização elétrica nos filmes de quinolina foi construído um dispositivo similar às amostras de SnO₂, sobre substrato de vidro com contatos de FTO, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13: Arquitetura para medidas elétricas no DQ.

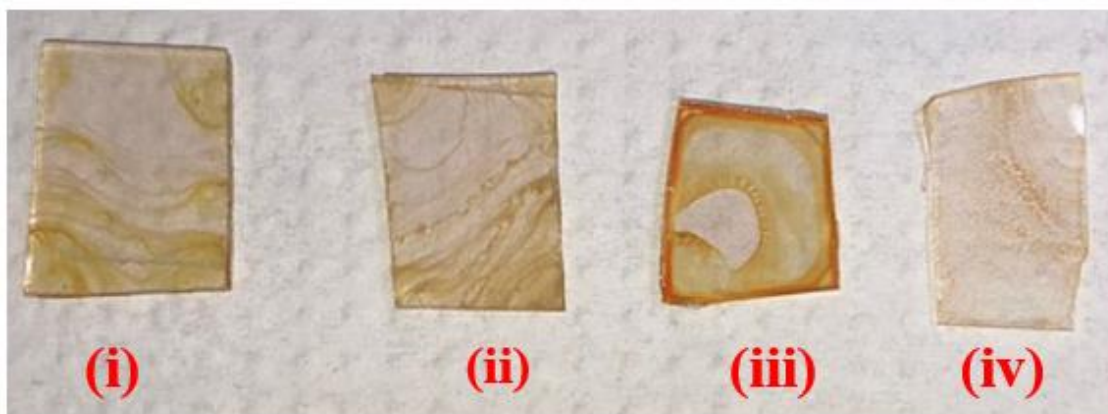


Fonte: Do Autor.

Os filmes do derivado quinolínico depositados via *drop-casting* e *spin-coating* sobre sílica podem ser observados pelas imagens da Figura 14 e Figura 15.

Pela Figura 14 é possível verificar uma superfície pouco homogênea para todos os filmes depositados por *drop-casting*, uma vez que o uso desta técnica não traz parâmetros de deposição que possibilitem uma evaporação homogênea do solvente ao longo do substrato acarretando regiões com diferentes características, espessuras e até mesmo ausência de filme em determinadas regiões. Isso pode levar a condutividade elétrica reduzida em relação a outras técnicas mais uniformes, sendo que a falta de homogeneidade pode acarretar numa maior densidade de centros de espalhamento de elétrons de condução no filme.

Figura 14: Imagem dos filmes do derivado quinolínico depositados por *drop-casting* utilizando como solvente (i) isopropanol, (ii) etanol, (iii) acetona e (iv) THF.

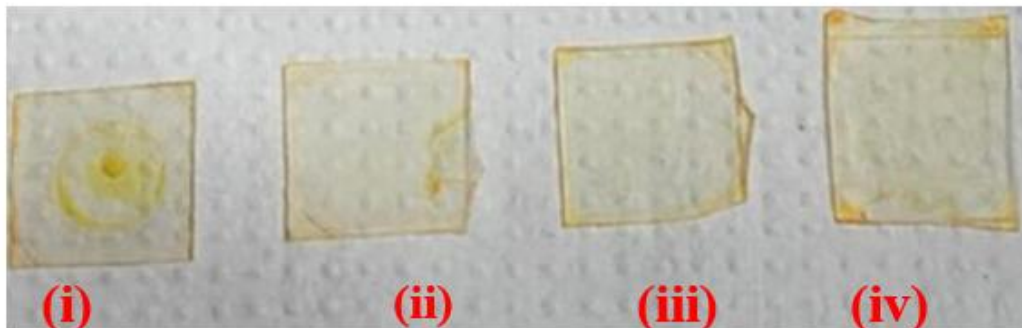


Fonte: Do Autor.

O filme (i) depositado utilizando isopropanol e o filme (ii) utilizando etanol apresentaram pouca uniformidade de sua superfície devido a formação de raias formadas ao longo do substrato, enquanto os filmes (iii) e (iv) se apresentaram mais homogêneos, sendo neste caso utilizado acetona e THF, respectivamente, ainda que em algumas regiões também é possível observar sua má formação.

Os filmes depositados utilizando 100 μL do DQ solubilizado em acetona e THF como solvente pelo método de *spin-coating* em diferentes velocidades de rotação que resultaram em uma maior homogeneidade da superfície como mostrado na Figura 15. A utilização apenas do THF e acetona no método de *spin* ocorreu devido aos resultados mais promissores relacionados à homogeneidade da superfície quando utilizado esses solventes na deposição do DQ utilizando o *drop-casting*, como uma forma de focar nas melhores condições para a obtenção do filme do derivado quinolínico.

Figura 15: Imagem dos filmes do derivado quinolínico depositados por *spin-coating* de diferentes solventes e velocidades de *spin*, onde (i) acetona 3000 rpm, (ii) acetona 1000 rpm, (iii) THF 3000 rpm e (iv) THF 1000 rpm.



Fonte: Do Autor.

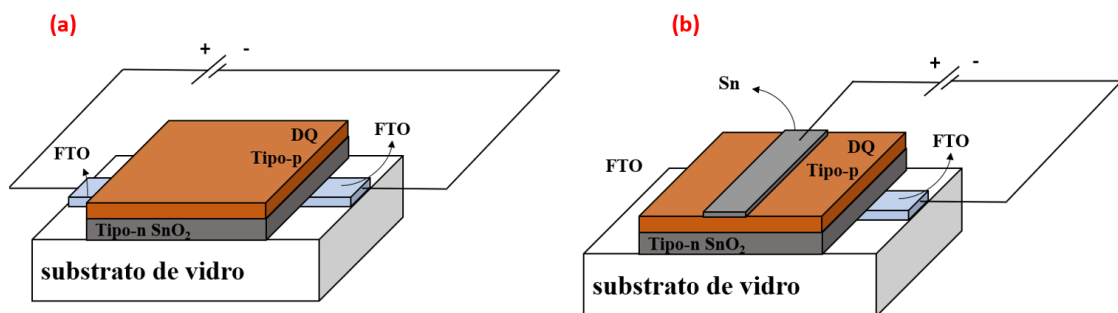
Os filmes mostrados na Figura 15 não apresentaram diferenças morfológicas visíveis quando alterado o solvente e velocidade de rotação, a não ser pelo filme (i), onde se é observado um aglomerado circular no centro do substrato. Esse fenômeno está ligado ao escorrimento de uma parte da solução para a parte inferior do substrato. Quando se submete a vácuo na parte inferior para prender o filme, o solvente evapora, formando esse padrão, o que não compromete a formação do filme analisado já que esse defeito se encontra na parte inferior do substrato.

2.4.4. Heterojunção SnO₂/DQs

Levando em consideração um dos principais objetivos do trabalho, filmes finos de SnO₂ e do DQ foram dispostos de modo a configurarem uma heteroestrutura no acoplamento desses filmes finos. Deste modo, tanto sobre substrato de sílica como de vidro com contatos de FTO foram depositados inicialmente as 10 camadas de SnO₂ formando um filme fino denso, o qual poderia passar pelo processo de tratamento térmico em temperaturas relativamente altas, sem prejudicar a camada orgânica que viria acima, sendo depositada posteriormente ao tratamento térmico. Após o tratamento final do dióxido de estanho foi depositado uma camada de DQ, o qual foi selecionado com os dois diferentes solventes utilizados (THF e acetona). Vale ressaltar que para a confecção da heteroestrutura não foi utilizada a taxa de 1000 rpm uma vez que alguns resultados de caracterização elétrica e óptica nos filmes de DQ,

denotaram uma melhor eficácia para a velocidade de 3000 rpm. A arquitetura relacionada a heteroestrutura trabalhada pode ser observada na Figura 16a onde foram depositadas sobre vidro *soda-lime* com contatos elétricos de FTO para uma análise do comportamento elétrico com os contatos dispostos na parte inferior no dispositivo. Neste caso, o objetivo é verificar o comportamento elétrico dos materiais numa configuração paralela, onde a corrente elétrica pode escoar preferencialmente na camada de SnO₂, DQ ou até mesmo por um canal interfacial. Para a verificação elétrica através da interface, também foram confeccionados dispositivos com os mesmos contatos elétricos inferiores de FTO, porém com um contato de estanho na superfície do derivado quinólico, como mostrado na Figura 16b, fazendo com que obrigatoriamente o transporte elétrico ocorra em ambos os materiais e através da interface. Isso permite verificar a possível característica retificadora de uma junção p-n, já que o SnO é naturalmente do tipo n, e é esperado que o DQ atue como semicondutor do tipo p.

Figura 16: Arquitetura para o dispositivo formado no acoplamento de filmes finos de SnO₂ e DQ que foram depositados sobre vidro com contatos inferiores de FTO (a) contatos paralelos inferiores e (b) Contatos perpendiculares de Sn/FTO.



Fonte Do Autor.

Para uma melhor descrição de cada amostra que foi analisada no trabalho, a tabela 1 descreve suas principais características, como solvente utilizado, velocidade de rotação utilizada na deposição de filmes finos por *spin-coating*.

Tabela 1: Descrição das amostras confeccionadas e analisadas no trabalho.

	Amostras	Características
Derivado quinolínico por <i>Drop-casting</i>	QADropACE QADropISO QADropETI QADropTHF	Acetona Isopropanol Ethanol THF
Derivado quinolínico por <i>Spin-coating</i>	QASpinTHF1000 QASpinTHF3000 QASpinACE1000 QASpinACE3000	THF / 1000 rpm THF / 3000 rpm acetona / 1000 rpm acetona / 3000 rpm
Dióxido de estanho por <i>Dip-coating</i>	SnO ₂ (02)	Água
Dispositivos DQ/SnO ₂	disSA3000 disST3000	1 camada / Acetona / 3000 rpm 1 camada / THF / 3000 rpm

Fonte: Do Autor.

3. Técnicas de caracterização

3.1. Microscopia eletrônica de varredura

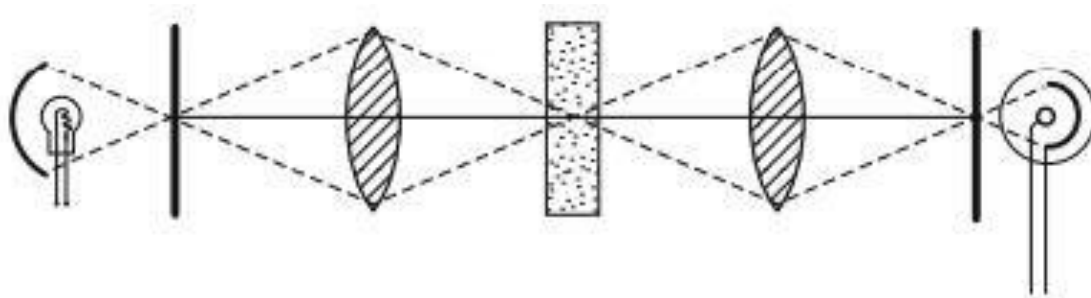
Tendo em vista que a principal função de um microscópio é a de conceder a visibilidade a diferentes tipos de superfícies que a olho nu não seria possível, microscópios ópticos vem sendo revolucionários a mais de mil anos, sendo inicialmente proposto por Seneca, que obteve aperfeiçoamentos relevantes em 1280 em Florença, na Itália, onde já era possível observar estruturas de pequenas dimensões que o olho humano não era possível (CROFT, 2006). Atualmente são limitados a um aumento de 2000 vezes devido a efeitos de difração da luz referente ao comprimento de onda incidente (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). A fim de contornar este limite físico imposto pelo comprimento da luz visível o microscópio eletrônico de varredura emite elétrons ao invés de fótons para a varredura de determinadas superfícies. Sendo assim, este equipamento emite feixes de elétrons que atingem a superfície do material em busca de mapeá-la, transmitindo a uma tela catódica todo sinal coletado. Os feixes de elétrons emitidos nas amostras são gerados por filamentos metálicos em tensões que podem variar de 1 a 50 kV. Esses elétrons emitidos interagem com a superfície do material que produzem elétrons secundários e fótons que podem ser detectados e convertidos em sinais

de vídeo. Neste trabalho, para a geração das imagens de MEV foi utilizado o microscópio da marca Carls Zeiss, modelo EVO-015 onde foram usadas as seguintes condições de medida: tensão de 15,00 kV, corrente de 1,00 nA, ângulo de partida 35,0°, distância de trabalho de 18,70 mm e ângulo de fase de 0°.

3.2. Microscopia Confocal

Os microscópios confocais foram inicialmente desenvolvidos devido a necessidade de se observar fenômenos biológicos, de forma que sua invenção é atribuída a Marvin Minsky em 1955 que tinha como objetivo verificar o funcionamento de redes neurais (PADDOCK; FELLERS; DAVIDSON, 2014). O funcionamento do equipamento original (cujas ideias são utilizadas até os dias atuais) é relativamente simples, ou seja, uma fonte de luz pontual é gerada pela aplicação de uma diferença de potencial em um arco de zircônio, e a luz produzida passa por um pequeno orifício para gerar um feixe luminoso, que é focado por uma lente objetiva convexa antes de ser incidida na amostra. A luz transmitida da amostra é novamente focada por uma segunda lente objetiva convexa e atravessa um segundo orifício de mesma dimensão do anterior, a luz é captada por um detector que impede a incidência da luz vinda de cima, como ilustrado na Figura 17.

Figura 17: Princípio de funcionamento do equipamento de microscopia confocal.



Fonte: Adaptada de (PADDOCK; FELLERS; DAVIDSON, 2014).

Um dos motivos da eficiência do microscópio confocal em relação aos microscópios ópticos é a eliminação da luz que está fora de foco, sendo essencial para imagens de alta resolução. O método de Microscopia confocal foi utilizado para complementar as medidas morfológicas neste trabalho, e o equipamento utilizado foi um microscópio

Leica DCM 3D no Laboratório de Materiais Avançados sob a coordenação do Prof. Paulo Noronha Lisboa Filho, com o intuito de analisar a homogeneidade e qualidade da superfície dos filmes finos de SnO₂ e dos derivados quinolínicos

3.3. Difração de Raios X

Em meados do ano de 1912 Bragg mostrou de forma simples as condições necessárias para a difração em cristais, que ocorre devido a existência de relações entre as fases de duas ou mais ondas. Todavia as diferenças de fase entre duas ou mais ondas está relacionada a diferença do caminho percorrido entre as ondas e assim essas diferenças de fase produzem amplitudes diferentes (CULLITY, 1978). Assim, quando feixes de Raios-X são incididos em um cristal surgem diferenças no caminho percorrido pelas ondas devido a sucessão progressiva de átomos da rede ao longo do espaço como é mostrado na Figura 18. Deste modo, é suposto que feixes de raios X de comprimento de onda λ são incididos com ângulo θ em relação aos planos cristalinos. O feixe incidente então é difratado pelo cristal e espalhado ao longo da rede e quando estão em fase sua amplitude é aumentada (é reforçada) (CULLITY, 1978). Assim W. L. Bragg formulou sua conhecida Lei de Bragg pela relação:

$$n\lambda = 2d' \sin\Theta \quad (1)$$

Deste modo, n é um número inteiro, d é distância entre planos adjacentes do cristal. e Θ é o ângulo de incidência (ou ângulo de Bragg) formado com a superfície da amostra e λ é o comprimento de onda da radiação de Raios-X. Essa condição deve ser respeitada para ocorrer a difração. Deste modo, tendo o valor de λ é possível verificar os diferentes planos responsáveis pelo processo de difração no cristal. Uma vez que foi possível identificar o padrão de difração no material em questão é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos pela equação de Scherrer (UVAROV; POPOV, 2007).

$$t = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

ultravioleta (no sentido crescente de energia) se mostraram de grande relevância para o trabalho, uma vez que tais medidas podem fornecer informações como a transparência e energia de transição eletrônica dos materiais. Basicamente o estudo relaciona a interação de ondas eletromagnéticas com os filmes finos através da taxa que um determinado material transmite, absorve ou reflete a luz incidente, em termos percentuais (T%, A% e R% respectivamente). Deste modo é necessário que a soma dos percentuais seja de 100%, uma vez que se é respeitado o princípio de conservação de energia. Assim a intensidade inicial emitida equivale a (FOX, 2002):

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad (3)$$

A taxa com que a luz é transmitida do material em estudo está diretamente ligada a diferença de intensidade da luz inicialmente irradiada na amostra e a luz obtida após a radiação eletromagnética atravessar o filme fino (FOX, 2002). A absorbância (A) por sua vez caracteriza a quantidade de luz que não foi refletida ou transmitida, desta forma, os fótons absorvidos podem ser responsáveis por promoverem a transição eletrônica entre bandas de energia ou excitação de níveis intrabandgap. Ela é dada por:

$$A = \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

onde I_0 refere-se intensidade da luz incidente (referência) e I a intensidade da luz obtida após interagir com a amostra. Considerando que quando os fótons são absorvidos ou refletidos pelo material, a taxa com qual a luz é transmitida cai com comportamento logarítmico, deste modo a absorbância pode ser relacionada com a transmitância:

$$A = 2 - \log(T) \quad (5)$$

Combinando as equações (4) e (5) é possível relacionar a intensidade luminosa incidente com a transmitância do material.

$$\frac{I_0}{I} = 2 - \log(T) \quad (6)$$

O coeficiente de absorção óptica dos materiais (α) está ligada a espessura e a transmitância do filme fino (MARDARE et al., 2000).

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (7)$$

Onde d é a espessura da amostra e T a transmitância.

Isolando novamente o coeficiente α e multiplicando todas as constantes e retornando a absorbância, tem-se:

$$\alpha = \frac{1}{d} A 2,303 \quad (8)$$

O método de Tauc (TAUC, 1968) proposto originalmente para materiais amorfos, garante uma proporcionalidade entre o coeficiente de absorção e a diferença de energia entre os fótons incidentes e o *bandgap* do material (VIEZBICKE et al., 2015).

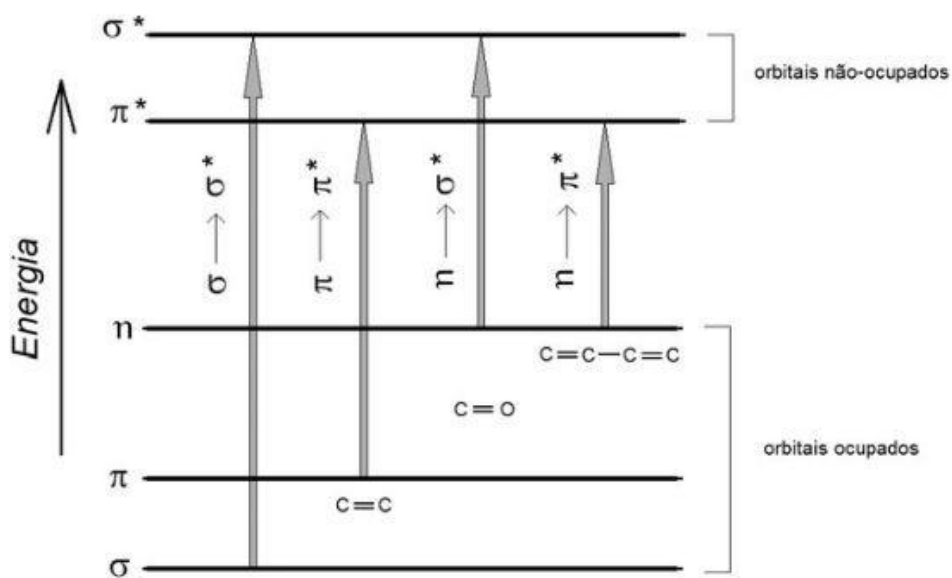
$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

Onde A se refere a uma constante de proporcionalidade, h é a constante de Planck, ν a frequência do fóton incidente e E_g a energia do *bandgap* da amostra. Assim pela relação entre a energia do fóton incidente e a energia de gap da amostra é possível graficar o coeficiente de absorção multiplicado pela energia elevado a uma potência (n) que depende do tipo de transição eletrônica do material em função da energia. Assim, n é igual a 2 para transição direta e $\frac{1}{2}$ para transição indireta. Desta forma, tem-se o gráfico estipulado por Tauc para estimar o *bandgap* de filmes finos policristalinos (TAUC, 1968). As caracterizações ópticas especificamente de transmitância e absorbância no UV-VIS foram feitas através do espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 Uv/Vis/Nir spectrometer no intervalo entre o ultravioleta e o infravermelho próximo, ou seja, de 200 a 1800 nm.

3.5. Absorção óptica UV-visível

Radiações com comprimentos de onda no ultravioleta (200-400 nm) e até mesmo no visível (400-700 nm) podem ser absorvidas por determinados materiais, sejam moléculas ou cristais, de modo a promover a transição eletrônica de seus elétrons (TULLY, 1990). Todavia, o processo de transição eletrônica é regido por fenômenos quânticos os quais permitem valores quantizados de energia para excitar os elétrons para orbitais que podem vir a ser ocupados, ou seja, ao deixar seu estado fundamental esses elétrons podem ocupar níveis específicos de energia em torno do núcleo atômico (EISBERG; RESNICK, 1985). Sendo assim, esses valores discretos de energia são referentes a diferentes orbitais atômicos dos quais os elétrons podem passar a ocupar, como mostrado na Figura 19 ao absorverem determinadas quantidades de energia.

Figura 19: Possíveis transições eletrônicas em materiais moleculares.



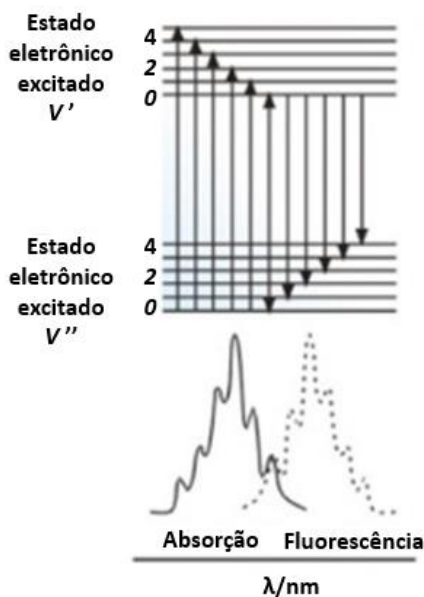
Fonte: (ASSIS, 2013).

3.6. Absorção e Fluorescência

Quando um determinado material molecular absorve uma quantidade de energia proveniente da interação com fótons, existe a probabilidade de que ocorra a emissão de parte desta energia via fótons com comprimentos de onda mais altos, ou seja, menos

energéticos, sendo essa a Lei de Stokes (VOGEL, 2002). Deste modo ao promover os elétrons de uma molécula para seu estado excitado existem alguns mecanismos através dos quais ocorre a liberação de energia de maior comprimento de onda, como a fluorescência e a fosforescência, sendo estes decaimentos radioativos, os quais têm sua representação simplificada na Figura 20, criando assim um espectro de absorção e emissão característico do material (ATVARS; MARTELLI, 2002). A diferença entre os dois mecanismos de fluorescência e fosforescência se encontra no tempo de decaimento dos elétrons excitados para o estado fundamental, uma vez que no processo de fluorescência a emissão de fótons provenientes da recombinação dos elétrons anteriormente excitados cessa instantaneamente, já no mecanismo de fosforescência, a emissão de luz continua mesmo depois que a fonte de excitação foi removida, uma vez que para este caso a recombinação destes elétrons podem ocorrer em minutos, horas ou até mesmo vários dias (ATKINS; DE PAULA, 2005; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2001).

Figura 20: Diagrama hipotético simplificado referente a transição eletrônica e seus processos de absorção e emissão.



Fonte: (ATVARS; MARTELLI, 2002).

As curvas de emissão de fluorescência das soluções de quinolina foram obtidas utilizando-se um espectrofotômetro SpectraMax M2- Molecular Devices, com lâmpada de flash de xenônio e cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, no

laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru. Já os espectros de absorção também das soluções foram obtidos em um equipamento da Agilent Technologies (Cary 2848), utilizando uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, com as medidas sendo feitas à temperatura ambiente, no Laboratório de Síntese Orgânica e Processos da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru. Para as medidas de absorção e excitação óptica dos filmes finos analisados, foi utilizado o *Agilent Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer* que utiliza uma lâmpada flash de xenônio.

3.7. Caracterizações Elétricas

A corrente elétrica de um material molecular ou cristalino é um fator de suma importância quando se trata de aplicações optoeletrônicas, deste modo, entender o transporte elétrico nos diferentes tipos de materiais abordados neste trabalho é determinante para compreender os processos e melhorar sua eficiência. Tanto o dióxido de estanho quanto os DQs utilizados foram caracterizados de forma individual através de medidas de corrente em função da voltagem (curva característica), como também de forma acoplada, formando uma heteroestrutura.

3.7.1. Corrente Elétrica em Função da Tensão

A resposta de corrente elétrica fornecida por um material sólido está diretamente ligada a voltagem nele exercida pela relação lei de Ohm (CALLISTER, 2002). A corrente elétrica mede a taxa com qual as cargas passam pelo material em um determinado período, e possui a unidade de Ampere (A) ou Coulomb por segundo (C/s). A resistividade de um material diferentemente de sua resistência elétrica (R), não depende da geometria espacial da amostra, e é caracterizada pela letra ρ cuja expressão é dada por (ASKELAND; WRIGHT, 2023):

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (10)$$

Onde l representa o comprimento da amostra, ou seja, os dois pontos aos quais as tensões positiva e negativa são estabelecidas, A representa a secção transversal

(perpendicular ao caminho da corrente elétrica), tendo a resistividade a unidade $\Omega.m$ no sistema internacional de medidas. As medidas de corrente em função da tensão aplicada foram realizadas usando um eletrômetro da marca Keithley modelo 6517A acoplado ao computador por um cabo GPIB/USB.

3.7.2. Corrente Elétrica em Função da Temperatura

Também foram realizadas medidas de corrente em função da temperatura com aplicação de potencial fixo, que permite a estimativa da resistividade (a partir das dimensões da amostra) em filmes de SnO_2 e derivados quinolínicos, de modo a avaliar sua característica semicondutora devido ao aumento exponencial da corrente elétrica em um potencial fixo à medida que a temperatura se eleva (ASKELAND; WRIGHT, 2023; DE MELLO; DE BIASI, 1975), como discutido na secção 1.1. Este tipo de medida possibilita o cálculo da energia de ativação, que corresponde à energia de ionização dos principais níveis de defeitos intrabandgap do filme semicondutor (PETRITZ, 1956). Deste modo, n_1 é a concentração de elétrons na banda de condução, que é descrita por:

$$n_1 = N_C \exp\left[-\frac{(E_t - E_c)}{K_B T}\right] \quad (11)$$

Onde E_t equivale ao nível de energia referente as impurezas que é medida em relação ao mínimo da energia da banda de condução (E_c), e N_c a densidade de estados efetiva da banda de condução. A diferença ($E_t - E_c$) configura a energia de ativação (E_a) dos defeitos intrabandgap do semicondutor analisado. A expressão 11 pode ser reescrita como:

$$n_1 = N_C \exp\left[-\frac{E_a}{K_B T}\right] \quad (12)$$

Quanto maior a magnitude média da temperatura no intervalo de temperatura investigado, mais profundo é o nível de defeito que está liberando

elétrons para a banda de condução. Sendo a condutividade diretamente proporcional a quantidade de elétrons livres e a mobilidade eletrônica desses elétrons (SZE; NG, 2006):

$$\sigma = qn\mu_e \quad (13)$$

Plotando $\ln(1/qR)$ por $1000/T$, temos que o coeficiente angular ($\text{tg } \alpha$) da região linear do gráfico é proporcional a energia de ativação do nível de defeito avaliado em determinada faixa de temperatura pela relação:

$$E_a = -\text{tg} \alpha k_B 10^3 \quad (14)$$

Onde k_B é referente a constante de Boltzmann. Assim o gráfico $\ln(1/qR)$ vs. $1000/T$ é um gráfico de Arrhenius e dele é possível extrair a informação sobre a energia necessária para ionizar os níveis intrabandgap para pequenos intervalos de temperatura. Todavia, quando o crescimento abrupto na corrente ocorre próximo a temperatura ambiente em geral o cálculo da energia de ativação se refere ao nível intrabandgap mais profundo.

As medidas foram realizadas utilizando um eletrômetro Keithley modelo 6517A acoplado ao computador por um cabo GPIB/USB para controle da leitura da corrente elétrica, e as amostras foram colocadas no forno EDGCON 3P para avaliação da influência do aumento da temperatura (acima do ambiente) quanto a corrente elétrica mantendo uma tensão fixa. Todavia, para avaliar a precisão da temperatura foi acoplado ao sistema um termopar junto a um multímetro digital Minipa ET-2030A.

3.7.3. Corrente Elétrica em Função do Tempo

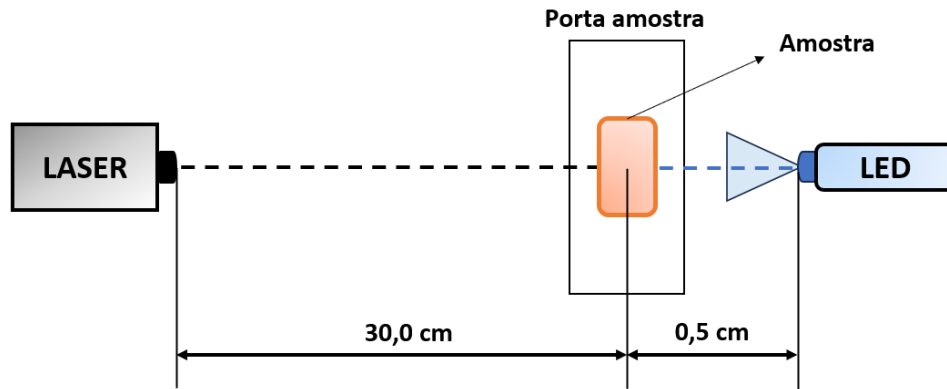
Uma característica dos materiais semicondutores que também pode ser explorada é o decaimento da corrente elétrica fotoexcitada, quando se é retirado a incidência de uma fonte de luz. Neste caso, ocorre o processo de recombinação dos portadores de carga devido a defeitos que exibem algum tipo de relaxação na rede, ou até mesmo recombinação dos elétrons de valência previamente excitados ocasionando

a diminuição da corrente elétrica na aplicação de uma tensão fixa. Pela incidência de uma luz monocromática com energia suficiente para promover tanto os elétrons relacionados a defeitos intrabandgaps, quanto elétrons de valência, ocupam estados desocupados na banda de condução contribuindo para a condutividade elétrica do material. Porém os pares *eletron-buraco* gerados assim como os defeitos ionizados sofrem o processo de recombinação quando a fonte de luz é retirada, o que pode ser observado no decaimento da corrente elétrica quando realizada em função do tempo junto a uma tensão fixa aplicada. Esse fenômeno está diretamente ligado a captura de elétrons por defeitos ionizados que exibem algum tipo de relaxação da rede, e que, portanto, possuem uma barreira de captura, tornando o processo lento, já que a recombinação *elétron-buraco* seria rápida (SCALVI; BUENO, 2019). Portanto, os elétrons promovidos para a banda de condução são capturados preferencialmente em defeitos com níveis de energia intrabandgap, e não para a banda de valência, tendo um tempo de vida maior (MORAIS, 2008), o que leva a um decaimento na corrente medida que pode ser medido em escala observável. Conforme será visto, neste trabalho foi possível avaliar de forma qualitativa o fenômeno de excitação e decaimento da corrente elétrica tanto nas amostras de SnO₂ quanto dos derivados quinolínicos quando incidido feixe luminoso de fontes de luz de comprimento de onda diferentes na amostra. As fontes utilizadas foram: 1) LED de InGaN com emissão centralizado em 450 nm, 2) Laser de He-Cd, com emissão em 325 nm.

3.8. Influência da incidência de luz nas amostras

Como discutido nas seções 3.5 e 3.6 e 3.7.3 a incidência de luz de diferentes comprimentos de onda pode evidenciar algumas características das amostras trabalhadas, como variação em sua condutividade elétrica e fluorescência. Deste modo, foram realizadas medidas de potência luminosa utilizando o equipamento Newport 841-PE-USB e emissão óptica utilizando o equipamento Espectrômetro Multicanal Avantes AX-DESKTOP-USB2, tanto no LED de InGaN quanto no Laser de He-Cd. A Figura 21 mostra um diagrama esquemático com as distâncias de cada equipamento em relação à porta amostra, o que influencia diretamente na potência luminosa em W/cm² da luz incidida por cada fonte.

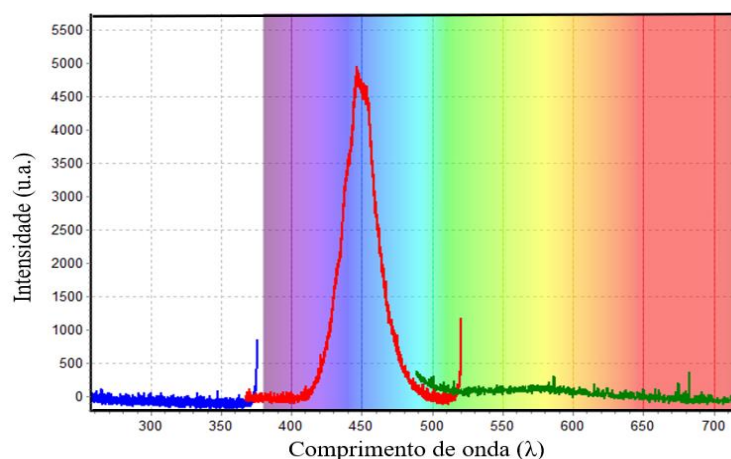
Figura 21: Diagrama esquemático da incidência do Laser de He-Cd e LED InGaN nas amostras.



Fonte: Do Autor.

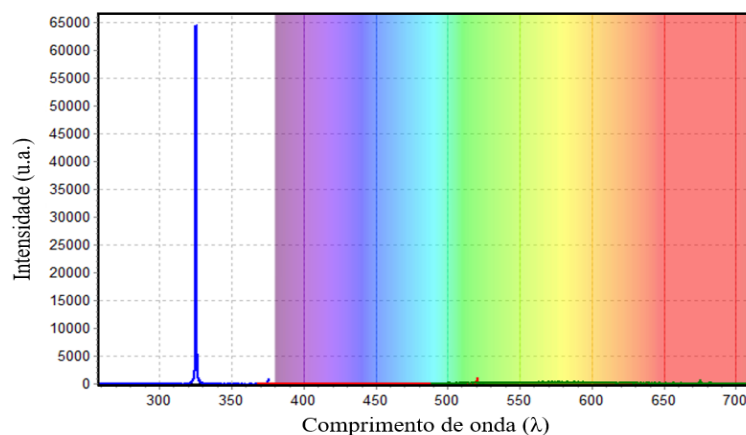
Para distância de 30 cm e área de incidência de $0,017 \text{ cm}^2$ do Laser de He-Cd, a potência luminosa medida foi de $0,79 \text{ W/cm}^2$, entretanto para o LED de InGaN a uma distância de 0,5 cm e área de incidência de $0,785 \text{ cm}^2$ o valor de potência foi de $0,052 \text{ W/cm}^2$. Assim pode-se concluir que mesmo em uma distância muito menor, a potência luminosa do LED é menor em relação ao Laser. As medidas de emissão óptica de ambas as fontes de luz são observadas através da Figura 22 e Figura 23. Onde para a emissão do LED na Figura 22 observa-se uma banda formada com pico máximo em 450 nm (azul), variando entre 400 e 500 nm, ao passo que a emissão do Laser, Figura 23, é observada como uma banda bem estreita com intensidade bem localizado em 325 nm, caracterizando uma emissão monocromática na faixa do ultravioleta.

Figura 22: Emissão óptica do LED de InGaN.



Fonte: Do Autor.

Figura 23: Emissão óptica do Laser de He-Cd.



Fonte: Do Autor.

3.9. Análise Termogravimétrica e Análise Diferencial Térmica (TG/DTA)

Com o intuito de avaliar o comportamento tanto do dióxido de estanho quanto dos derivados quinolínicos quando submetidos a variações da temperatura, os solventes das soluções precursoras foram completamente removidos até atingirem o estado sólido no formato de pó e submetidos a subida gradual da temperatura. Com esse processo, foi possível verificar as perdas de massa relativas a eventos endo e exotérmicos ocorridos nesses materiais para esse tipo de análise foi utilizado 5 mg de SnO₂ e DQ junto ao equipamento TG-DTA simultâneo de modelo STA 499 F3 da

Netzsch, dispostos em cadinhos de α alumina no intervalo de temperatura de 30 °C a 800 °C.

As medidas de termogravimetria evidenciam processos de origem físico-química decorrente ao aquecimento dos materiais, como decomposição, mudança de fase cristalina, oxidação etc. (IONASHIRO; GIOLITO, 2005). Sendo assim, obtêm-se um gráfico que relaciona a massa em função do tempo ou temperatura denominado curva termogravimétrica, como também, realizando o cálculo da derivada em cada ponto da curva termogravimétrica (DTG) é possível verificar de maneira mais precisas variações no comportamento da perda de massa que não são tão claros na curva original, evidenciando pontos de inflexões e variações abruptas no gráfico de perda de massa em função da temperatura, como instabilidades térmicas. Nos processos que envolvem variação de temperatura, tais como processos endo ou exotérmicos, a liberação ou absorção de energia pode ser mensurada em relação a temperatura de um dado sistema. Deste modo, medidas de DTA fornecem informações a respeito das variações energéticas do sistema, como absorção, fusão ou evaporação do material analisado (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

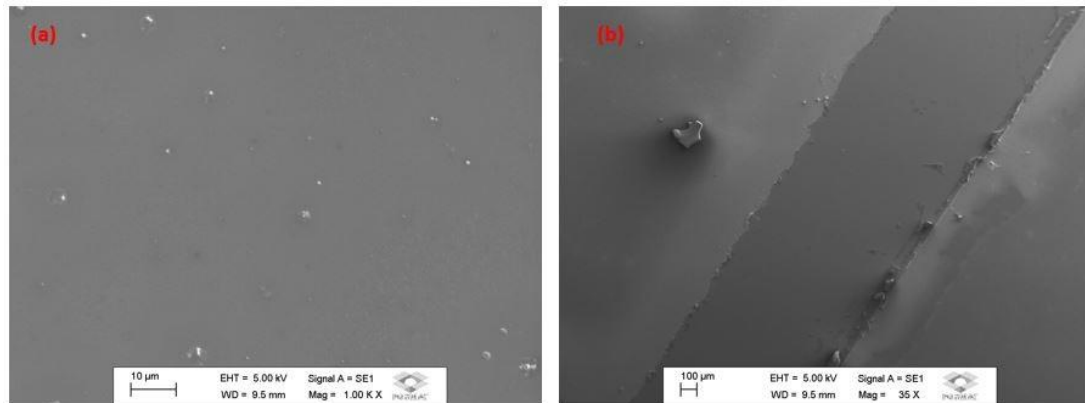
4. Resultados e Discussões

4.1. Dióxido de Estanho

4.1.1. Microscopia Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

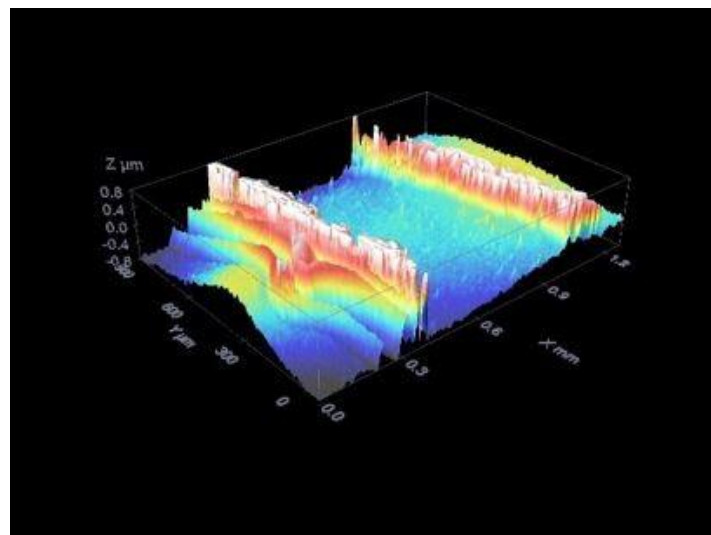
Medidas de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de SnO₂ depositado sobre sílica com 10 camadas via *dip-coating* e tratado termicamente a uma temperatura de 500 °C por cinco horas foram realizadas, e estão mostradas na Figura 24(a). Essas imagens permitem observar razoável homogeneidade na superfície do filme. Na Figura 24(b) pode-se observar um degrau formado entre o substrato e o filme uma vez que se trata da amostra onde, antes da deposição foi colocada uma camada de Kapton Tape a fim de preservar a área, desta forma, possibilitando estimar o valor da espessura do filme. Analisando o resultado de microscopia confocal presente na Figura 25, verifica-se um valor aproximado de 300 nm para a espessura, estimado da topografia da amostra.

Figura 24: (a) MEV da amostra de SnO₂ (02), (b) MEV do degrau formado entre o substrato e o filme de SnO₂ (02).



Fonte: Do Autor.

Figura 25: Topologia do filme utilizado para estimar espessura (microscopia confocal).



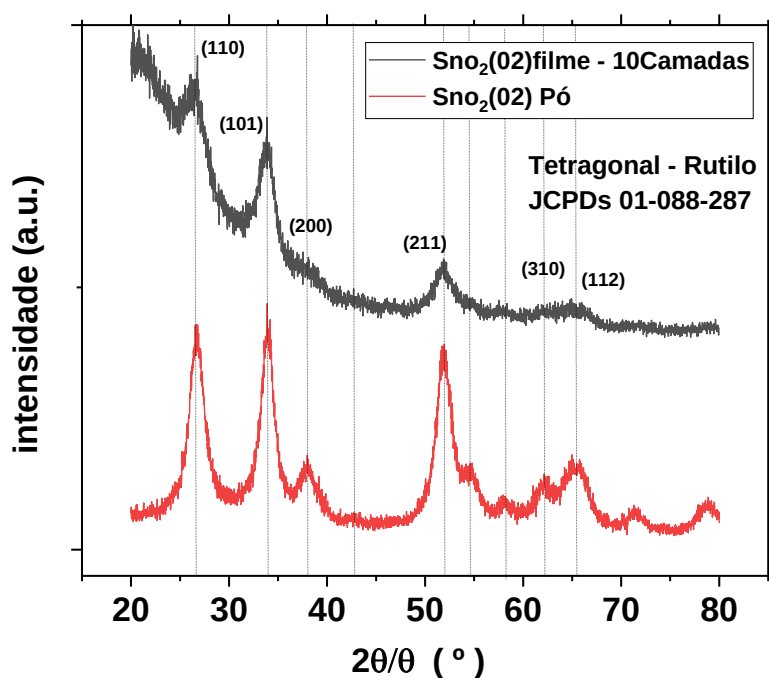
Fonte: Do Autor.

4.1.2. Difração de Raios X

Com o intuito de investigar as características estruturais dos filmes finos de dióxido de estanho obtido pelo processo de *dip-coating* foi utilizado o método de Difração de Raios - X, com o qual foi possível verificar a cristalinidade do SnO₂ tanto na forma de pó quanto filme fino, o que pode ser conferido na Figura 26. É possível observar uma maior quantidade de picos característicos de planos de SnO₂ de

estrutura tetragonal (Rutilo) como também mais intensos para o pó em relação ao filme fino, uma vez que existe uma maior quantidade de material no caminho do feixe de Raios-X, além de cristalitos maiores, já que a temperatura de tratamento térmico é maior para o pó. Todavia o filme fino também apresenta picos coincidentes ao pó de SnO₂ (principalmente os picos referentes aos planos (110), (101) e (211)) com homogeneidade considerável uma vez que ambos os difratogramas estão de acordo com os planos cristalográficos do SnO₂ na estrutura tetragonal Rutilo referente a ficha cristalográfica JCPDS 01-088-287. Os picos com bandas relativamente largas são característica de materiais com estrutura nanocristalina.

Figura 26: Difratoograma de Raios-X das amostras de SnO₂ (02) na forma de filme fino e pó, ambas tratadas a 1000 °C.



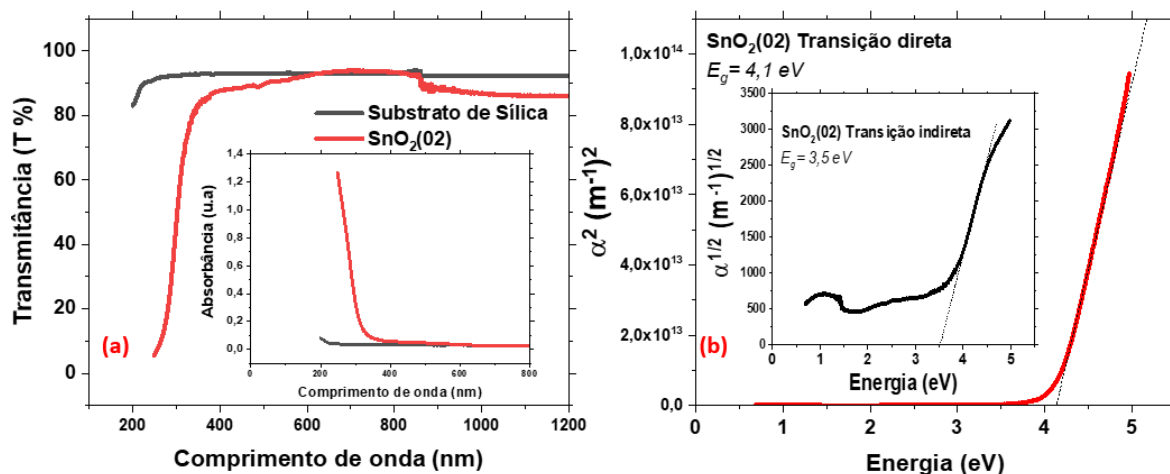
Fonte: Do Autor.

4.1.3. Caracterizações Ópticas

A Figura 27(a) mostra dados de transmitância e absorbância para o filme de SnO₂ (02) depositado via *dip-coating*. Através desses dados foi possível verificar algumas características importantes do material, como transparência e borda de

absorção. O *bandgap* de energia pode ser obtido através do gráfico de Tauc (TAUC, 1968), o que está mostrado na Figura 27(b). Ressalte-se que o substrato do filme é de sílica, pois o vidro borossilicato poderia interferir no valor do *bandgap*, devido a sobreposição de bordas de absorção.

Figura 27: Caracterizações ópticas nos filmes de SnO₂, (a) Espectro de transmitância, **Detalhe:** Espectro de absorbância e (b) gráfico de Tauc, da amostra de SnO₂ para estimativa do *bandgap* do material supondo transição direta. **Detalhe:** transição indireta.



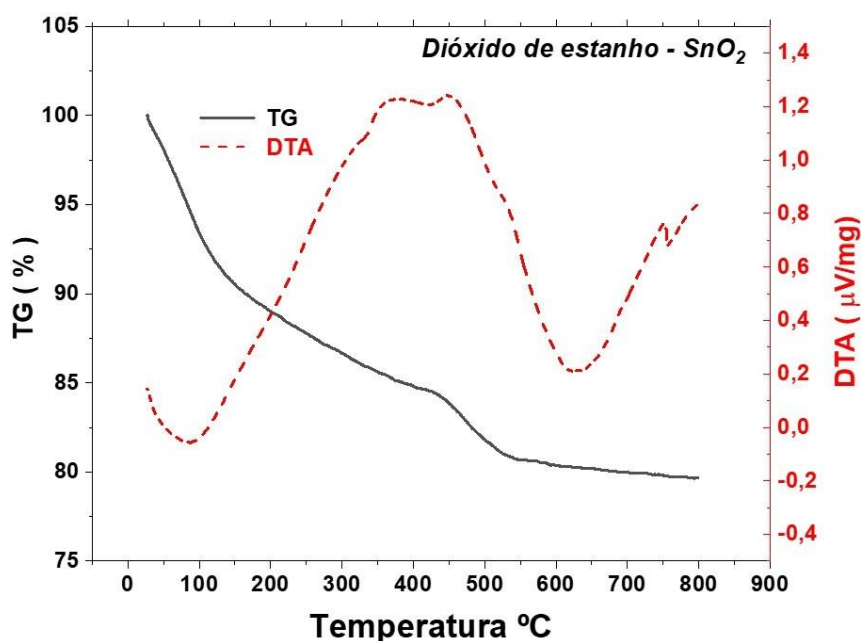
Fonte: Do Autor.

Analisando o gráfico da Figura 27(a) nota-se a alta transparência do filme de SnO₂ na região visível do espectro eletromagnético, da ordem de aproximadamente 90%, o que é de grande importância para o desenvolvimento do trabalho devido a intenção de montar dispositivos transparentes. Pelo detalhe da Figura 27(a) pode-se verificar o grande aumento na absorbância entre 300 e 200 nm, que está diretamente ligado a transição banda-banda (*bandgap*) do material, sendo outro bom indicador de que se obteve realmente o dióxido de estanho. Assim, como é visto na Figura 27(b) a energia de *bandgap* através do plot de Tauc é de 4,1 eV para uma transição direta e 3,5 eV para uma transição indireta, sendo este último valor mais de acordo com a literatura (SOITAH; YANG; SUN, 2010) Optou-se por avaliar os dois tipos de transição eletrônica visto que se trata de um assunto controverso na literatura para o SnO₂ (FLORIANO, 2012; IKHMAYIES; AHMAD-BITAR, 2013) sendo que alguns partem do princípio de ser direto (ZHOU et al., 2022) e outros indireto (XIAO; XIAO; WANG, 2016).

4.1.4. Análise Térmica TG/DTA

Resultados de TG (Termogravimetria) e DTA (Análise Diferencial Termogravimétrica) são mostrados na Figura 28. A curva de TG possui um declive acentuado até a temperatura de 100 °C sendo relacionado a perda de massa em função da evaporação da água presente na amostra (HAOUANO et al., 2019). Esse comportamento pode estar relacionado ao vale bem definido próximo a esta temperatura na curva de DTA, uma vez que pode se referir ao primeiro pico endotérmico devido a eliminação da água.

Figura 28: Medidas de TG e DTA para o pó de SnO₂.



Fonte: Do Autor.

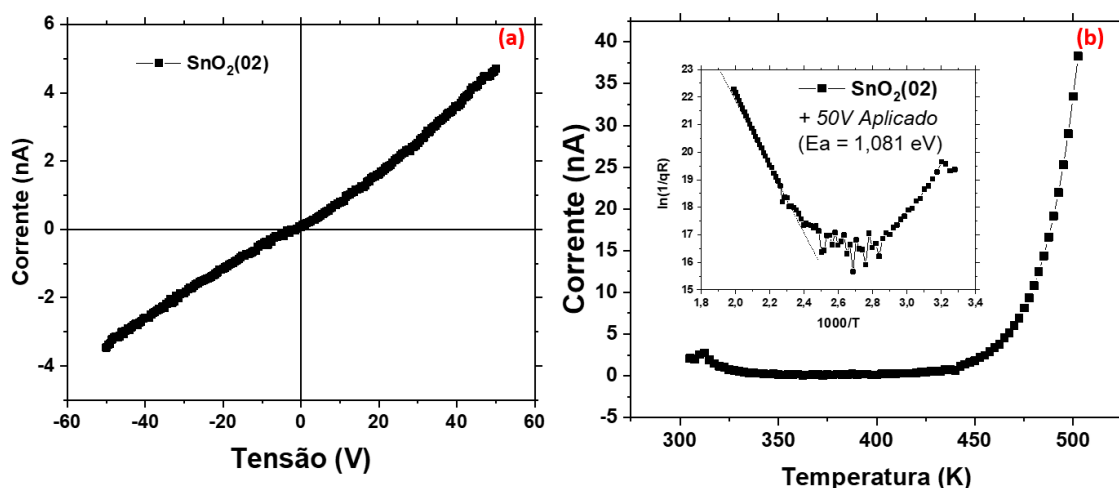
Entre aproximadamente 150 °C e 450 °C é possível verificar uma suavização da curva, tendo o coeficiente angular da curva formada alterado indicando uma continuidade da perda de massa, porém com uma taxa menor. Este fenômeno pode estar ligado a lenta eliminação do surfactante Triton X100 (ROJAS et al., 2019), o qual foi amplamente utilizado junto a solução do óxido semiconductor para obtenção de filmes homogêneos. A acentuada perda de massa em torno de 450 a 500 °C pode estar relacionada a cristalização do SnO₂ (EPIFANI et al., 2001), uma vez que atinge uma faixa estável em relação a perda de massa posteriormente a este evento. Pela curva de DTA pode-se observar uma banda formada entre 320 e 480 °C aproximadamente, que

pode estar relacionada ao evento exotérmico de liberação de calor causada pelos eventos de eliminação do surfactante. Entretanto, por volta de 600 °C é possível verificar novamente um vale bem definido na curva de DTA, podendo indicar uma grande quantidade de calor absorvido no processo de cristalização do material. Vale ressaltar também que o material apresentou aproximadamente 20 % de perda de massa do total utilizado, o que pode relacionar os eventos endo e exotérmicos com as mudanças da fase amorfa para cristalina do material, como também a eliminação da água e surfactante utilizado, porém não ocorre a degradação do dióxido de estanho até a temperatura de 800 °C.

4.1.5. Caracterização Elétrica

Foram feitas medidas de corrente em função da tensão aplicada (i vs. T), corrente em função da temperatura (i vs. T) e corrente em função do tempo (i vs. T) na amostra $\text{SnO}_2(02)$ visando observar uma característica ôhmica dos contatos e o comportamento com a temperatura, além de excitação óptica decaimento da corrente elétrica. Os experimentos que foram realizados na amostra, cuja configuração está esquematizada no diagrama da Figura 11, têm seus resultados mostrados na Figura 29 e Figura 30.

Figura 29: (a) i vs. V e (b) i vs. T , da amostra $\text{SnO}_2(02)$; **Detalhe.** gráfico de Arrhenius.



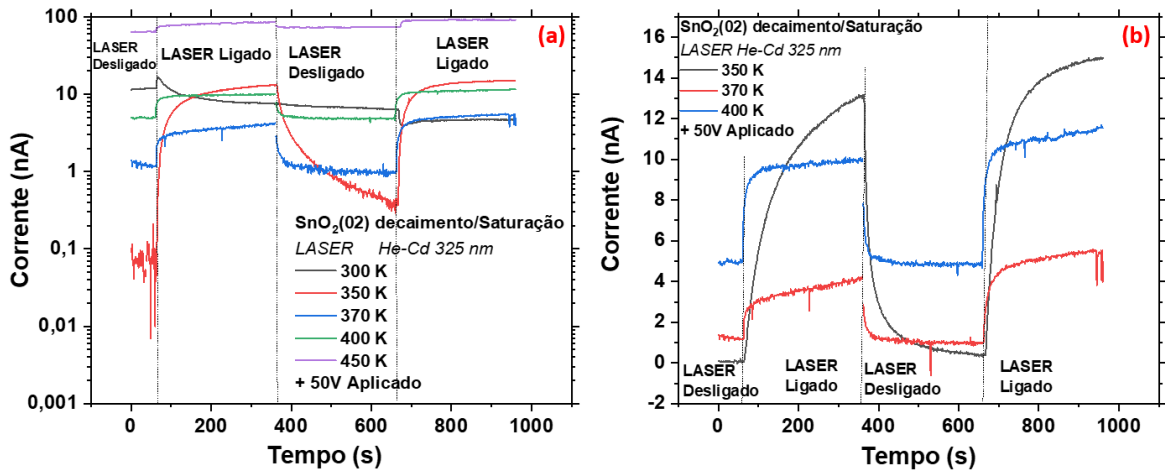
Fonte: Do Autor.

A Figura 29 denota o comportamento típico de corrente em função da tensão aplicada em um bipolo elétrico com característica linear, regido pela primeira lei de ohm, uma vez que essa linearidade representa um comportamento ôhmico entre os contatos elétricos e o filme de SnO₂. No entanto, a ordem de grandeza da corrente elétrica em nA, é relativamente baixa, o que deve estar relacionado a uma deposição não tão homogênea como esperado, e uma grande concentração de defeitos provenientes da técnica de *sol-gel-dip-coating*. Na literatura encontra-se menores valores para a resistividade obtida por essa técnica para o SnO₂ não dopado (em torno de 10⁰ à 10¹ Ω.cm) (DÍAZ-FLORES et al., 2003) enquanto que para técnicas mais sofisticadas de deposição (como chemical vapor deposition e vapour liquid-solid) chega-se à valores em torno de 10⁻³ Ω.cm (COSTA et al., 2021; PAPADOPOULOS; TSAKIRIDIS; HRISTOFOROU, 2005). Os diferentes valores de resistividade ao alterar a técnica de deposição pode ocorrer devido a diferença de morfologia obtida, uma vez que pela técnica de *sol-gel-dip-coating* os filmes resultantes possuem maior rugosidade devido a uma superfície menos homogênea, favorecendo o surgimento de centros de espalhamento para os elétrons de condução como também íons atuando como armadilhas para esses elétrons (RACHEVA; CRITCHLOW, 1997). O aumento da resistividade também pode ser causado pelo cloreto de estanho utilizado como precursor, uma vez que no processo de diálise discutido na seção 2.2 não houve a total eliminação do cloro presente, o que promove a diminuição da concentração de vacâncias de oxigênio, o que diminui a quantidade de elétrons livres disponíveis para a condução (CHATELON et al., 1999). Além disso, a formação de um material policristalino com cristalitos pequenos, induz um espalhamento de elétrons acentuado no contorno de grão, levando a uma baixa mobilidade. Por outro lado, quando estimulado termicamente é observado um comportamento típico de materiais semicondutores uma vez que a corrente elétrica cresce com o aumento da temperatura devido ao aumento da concentração de elétrons que ocupam a banda de condução do material, tendo sua dependência evidenciada na equação 12, e o efeito observado na Figura 29(b).

A Figura 30 mostra o comportamento da corrente elétrica em função do tempo quando a tensão é mantida fixa em + 50 V, tensão escolhida devido aos maiores valores de corrente elétrica observado na Figura 29, já que os valores de corrente elétrica no geral são baixos, e o uso de uma tensão mais baixa poderia esbarrar em um possível efeito

retificador do contato. Assim é incidido sobre a amostra SnO_2 (02) uma fonte de luz proveniente de um Laser de Hélio-Cádmio com linha de emissão em 325 nm. Na Figura 30(a) é observado a influência da incidência do Laser em diferentes temperaturas, superiores a temperatura ambiente (300 K), e para uma melhor visualização do comportamento observado, o gráfico da Figura 30(b) foi plotado sem a curva $i \times t$ na temperatura de 300 K uma vez que nesta temperatura não foi observado o comportamento de excitação, e nem a de 450 K sendo que está fora de escala. Assim, as curvas remanescentes possibilitam a identificação de forma mais precisa da característica de excitação e decaimento da corrente elétrica do material, medidas estas realizadas em um forno da marca EDGCON 3P em atmosfera ambiente.

Figura 30: i vs. t da amostra de SnO_2 com intervalos de excitação e decaimento.



Fonte: Do Autor.

No aumento da temperatura, a partir de 350K (Figura 30b) é possível verificar o comportamento típico semicondutor quando fotoexcitado pelo Laser de He-Cd que tem energia suficiente para excitar os elétrons da banda valência para a banda de condução, além de defeitos intrabandgap. Todavia, conforme a temperatura aumenta, a corrente inicial é maior devido a excitação proveniente da energia térmica fornecida, mas o tempo para saturação da corrente é reduzido como também a excitação é cada vez menor, já que os níveis de energia da banda de condução estão cada vez mais cheios devido a contribuição térmica. Outro fator é o decaimento da corrente elétrica devido a recombinação dos pares elétron-buraco quando retirada a fonte luminosa, uma vez que conforme a temperatura aumenta a corrente decai cada

vez menos uma vez que a recombinação acontece em uma velocidade maior. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da energia de captura (E_{cap}) dos defeitos presentes em dióxido de estanho, que apresentem relaxação local da rede (SCALVI; BUENO, 2019), (DE FREITAS BUENO; DE ANDRADE SCALVI, 2018), (MORAIS; SCALVI, 2007).

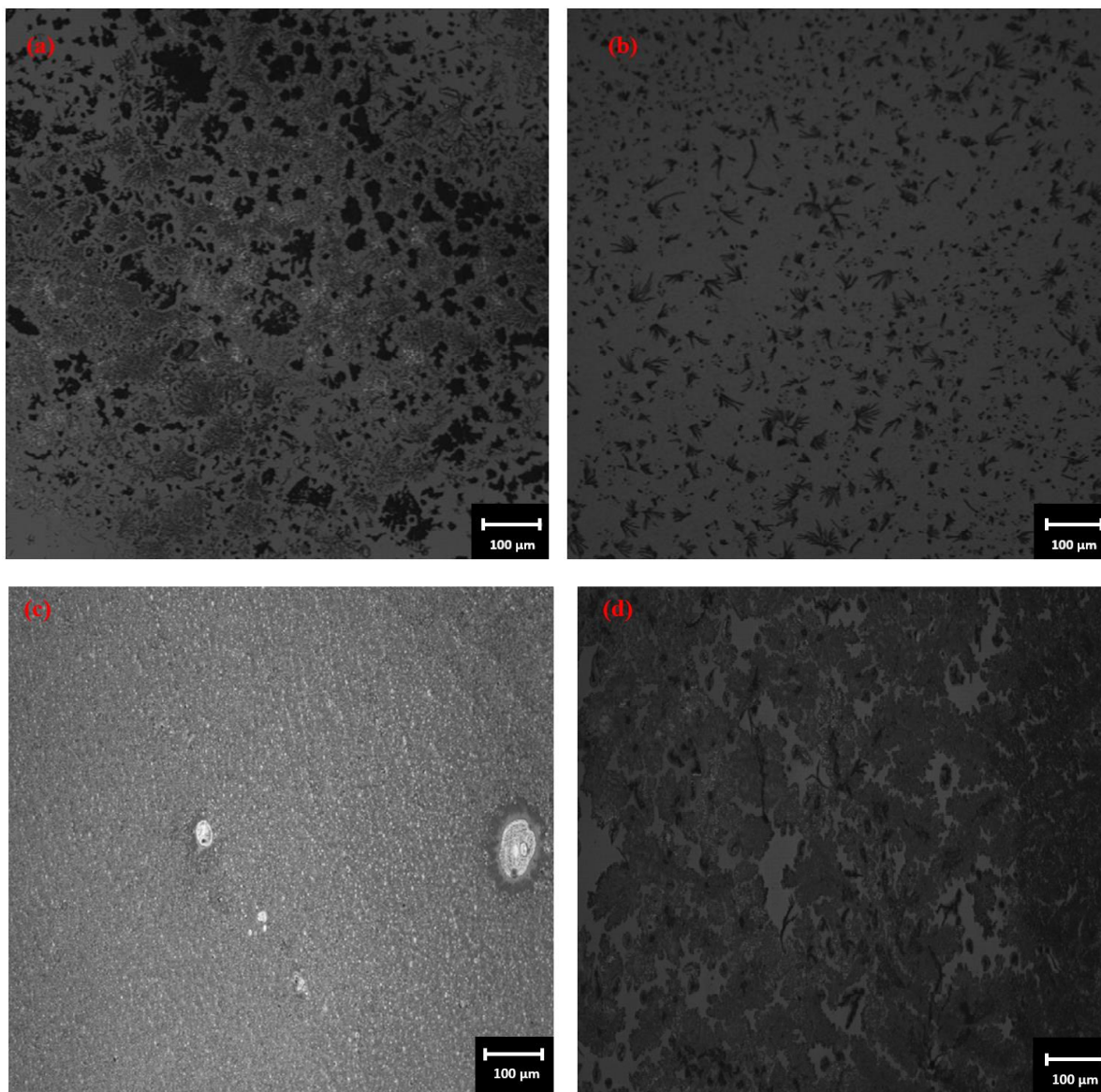
4.2. Derivado quinolínico: 4-(6-(dietilamino) -4-fenilquinolina-2-yl) ácido benzóico

4.2.1. Microscopia Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura

Medidas de microscopia confocal foram realizadas utilizando uma magnificação de 20 vezes nos filmes obtidos a partir do derivado quinolínico depositado via drop-casting, e estão mostradas nas Figura 31 (a), (b), (c) e (d), utilizando respectivamente quatro solventes diferentes para deposição dos filmes, ou seja: isopropanol, etanol, acetona e THF. Foi observada total dissolução do derivado quinolínico em todos os solventes, entretanto o intuito aqui é de se verificar os solventes que resultam em filmes de melhor qualidade, ou seja, maior homogeneidade, transparência e transporte elétrico.

Observa-se que nos filmes depositados utilizando isopropanol (fig. 30a) e etanol (Figura 31b) menor homogeneidade da superfície em relação aos filmes utilizando acetona (Figura 31c) e THF (Figura 31d), uma vez que é evidente a falta de preenchimento ao longo dos substratos utilizando os dois primeiros solventes, ao passo que para os filmes depositados a partir de acetona e THF o preenchimento do substrato é mais efetivo. Isso pode estar relacionado as diferentes características dos solventes utilizados, o isopropanol e o etanol são solventes polares próticos uma vez que trazem ligações entre o hidrogênio e elementos muito eletronegativos, como oxigênio, flúor e nitrogênio, sendo doadores de H^+ em solução. Por outro lado, a acetona e o THF por serem apróticos não trazem essa característica, uma vez que o hidrogênio está ligado somente ao carbono, fazendo com que sejam doadores apenas de pares de elétrons o que possibilita a solvatação do derivado de cátions (REICHARDT; WELTON, 2011), que no caso do presente trabalho, é o derivado quinolínico. O resultado da utilização de duas espécies de solventes polares contribui para que para os solventes apróticos tenham uma interação de modo a promover uma solução mais homogênea por conta da solvatação, resultando em filmes de melhor qualidade morfológica, o que não ocorre para os solventes próticos como isopropanol e etanol.

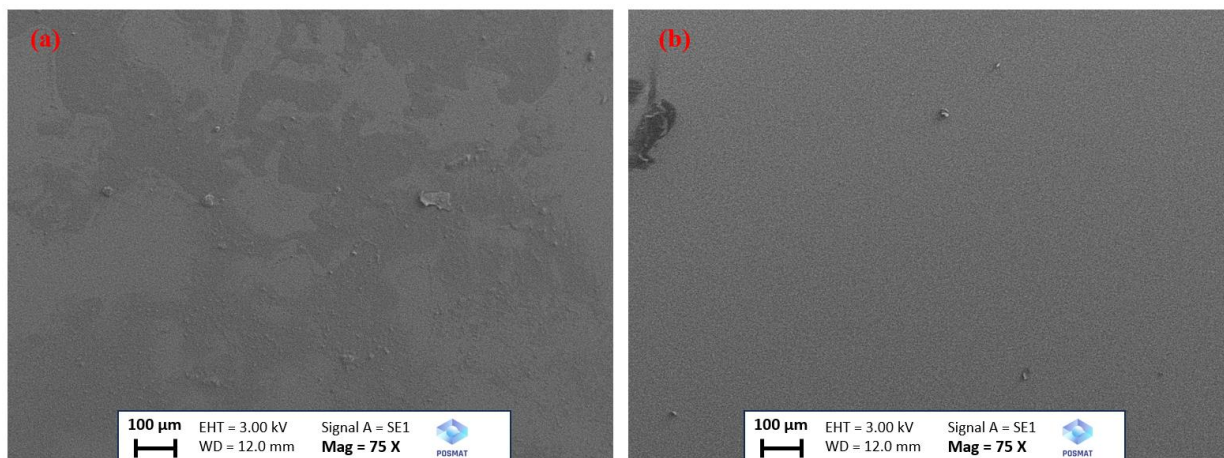
Figura 31: Microscopia confocal com magnificação de 20x das amostras depositadas via *drop-casting* com diferentes solventes. (a) isopropanol, (b) etanol, (c) acetona e (d) tetraidrofurano.



Fonte: Do Autor.

Observando características morfológicas mais promissoras proveniente da utilização do THF e da acetona foram feitas medidas de microscopia eletrônica de varredura nas amostras depositadas via spin-coating com uma camada e velocidade de rotação de 3000 rpm, que pode ser conferido na Figura 32.

Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura das amostras depositadas via *spin-coating* com uma camada e velocidade de rotação de 3000 rpm utilizando (a) acetona e (b) THF como solvente.

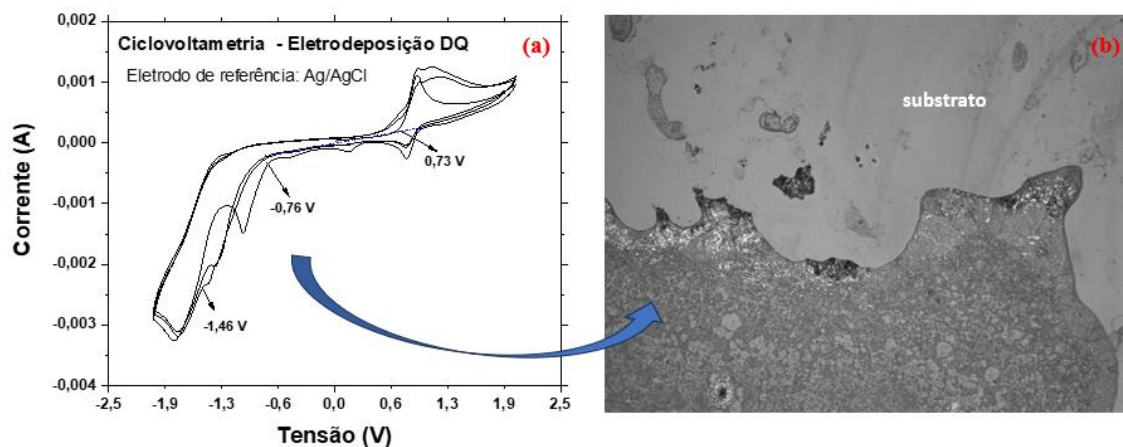


Fonte: Do Autor.

As amostras depositadas por spin-coating possuem uma característica mais homogênea quando observadas por uma magnificação de 75 vezes (um pouco mais do triplo da magnificação utilizada na microscopia confocal para verificar as amostras depositadas por drop-casting). Assim, na Figura 32 é observado um preenchimento total do substrato pelo filme depositado, diferenciando-se por algumas manchas na Figura 32a que pode estar relacionada a áreas de diferentes espessuras na superfície do filme ocasionando sombras, o que não ocorre com o filme depositado utilizando THF como solvente (Figura 32b).

Também foi utilizada a técnica de eletrodeposição baseado no experimento de voltametria cíclica em outra tentativa para a deposição dos filmes do derivado quinolínico. Utilizando um eletrodo de trabalho condutor, no caso o FTO, é possível verificar na Figura 33 os potenciais de redução em - 0,76 V e - 1,46 V que podem estar relacionados a fixação do material em solução no substrato, uma vez que foi observado por Arican et. Al. (2015) potenciais em torno de - 0,35 V e - 0,15 V para filmes de derivados quinolínicos baseado em cobalto. Deste modo, pela Figura 33b é possível observar uma má formação do DQ, recobrindo apenas parte do substrato (cerca de 50%), indicando que apesar de ser uma técnica promissora para a deposição, ainda há necessidade de se investigar melhores parâmetros. Porém, como a técnica de spin-coating demonstrou melhores resultados, a eletrodeposição não foi mais usada para esta finalidade.

Figura 33: (a) Voltametria cíclica referente a eletrodeposição do derivado quinolínico e (b) microscopia confocal da amostra obtida por eletrodeposição.

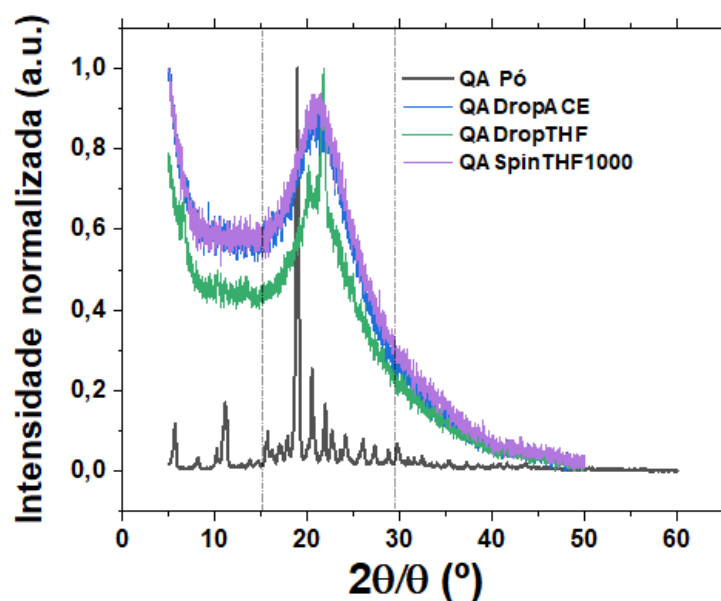


Fonte: Do Autor.

4.2.2. Difração de Raios X

Medidas de DRX foram feitas nas amostras do derivado quinolínico na forma de pó, logo após a sua síntese, como também na forma de filmes finos depositados utilizando as técnicas de *drop-casting* e *spin-coating* com dois diferentes solventes, o tetraidrofurano e acetona que solubilizaram o DQ para posterior deposição. Deste modo, os padrões de difração podem denotar indícios da formação do material na forma de pó e filme fino.

Figura 34: DRX das amostras de quinolina solubilizadas em diferentes solventes.



Fonte: Do Autor.

Na Figura 34 podem ser observados picos de intensidade referente a difração por planos do derivado quinolínico utilizado neste trabalho. Observa-se picos bem definidos para o material na forma de pó denotando uma certa cristalinidade, o que se torna interessante uma vez que se trata de um material orgânico, já que o comum é observar um padrão amorfo para esta classe de material. Deste modo, a cristalinidade observada pode levar a características elétricas favoráveis, uma vez que para materiais completamente amorfos, a falta de regularidade do material pode aumentar a resistividade, devido ao grande espalhamento dos elétrons. Os picos observados na Figura 34 são semelhantes ao difratograma obtido por El-Ghamaz et al. (2015) que também denota um caráter policristalino e determina a estrutura como monoclinica ao analisar azo quinolina.

Com a solubilização do composto orgânico em THF e Acetona, os filmes finos foram depositados via *drop-casting* e *spin-coating*, e uma banda larga de intensidade em torno de 22° foi observada no difratograma através das curvas em verde, azul e roxo na Figura 34, referente ao derivado quinolínico na forma de filme. Inicialmente foi suposto que a banda formada nesta região pudesse ser atribuída somente a uma possível sobreposição dos picos de intensidade referentes ao DQ, devido a um possível caráter amorfo. Entretanto, os filmes foram depositados sobre lâminas de sílica que também possui uma banda de intensidade na mesma região

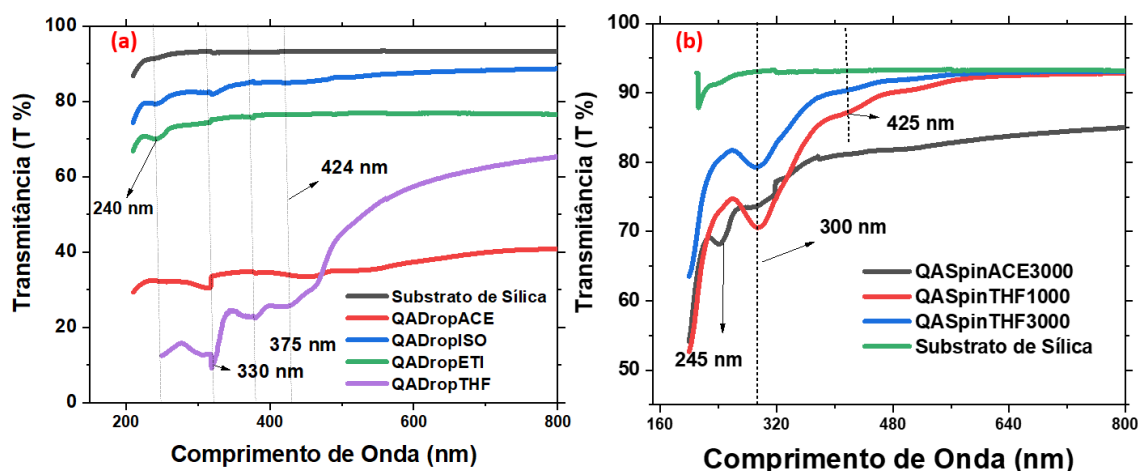
(GRAETSCH; MOSSET; GIES, 1990; LUTTEROTTI et al., 1998). Deste modo, a banda formada no difratograma de todos os filmes têm contribuição do substrato utilizado. Por outro lado, o filme depositado por *drop-casting* utilizando THF como solvente (curva verde no difratograma) mostrou dois picos de intensidade em meio a banda amorfa, demonstrando certa cristalinidade para o DQ nestas condições.

4.2.3. Caracterizações Ópticas

Com o intuito de verificar algumas das principais características buscadas no trabalho, como transparência do material e luminescência, foram realizadas medidas ópticas de transmitância, absorção e emissão óptica nos derivados quinolínicos. Deste modo, a Figura 35 traz os espectros de transmitância dos DQs depositados utilizando diferentes solventes tanto com a técnica de drop-casting na Figura 35a quanto spin-coating na Figura 35b

As curvas de transmitância obtidas para o DQ solubilizado em diferentes solventes e pelos dois métodos de deposição, mostram as principais bandas de absorção óptica do material. Uma vez que o espectro de absorção da quinolina está diretamente relacionada ao solvente utilizado (SANTOS et al., 2017), foi de interesse observar se o comportamento se estendia também para os filmes finos obtidos, uma vez que no processo garantiu-se que o solvente utilizado fosse totalmente eliminado pelo tratamento térmico utilizado.

Figura 35: Espectros de transmitância dos filmes de quinolina depositados via (a) *drop-casting* e (b) *spin-coating*, utilizando diferentes solventes para solução precursora. Os pontos marcados referem-se a mínimos locais de transmitância (bandas de absorção).



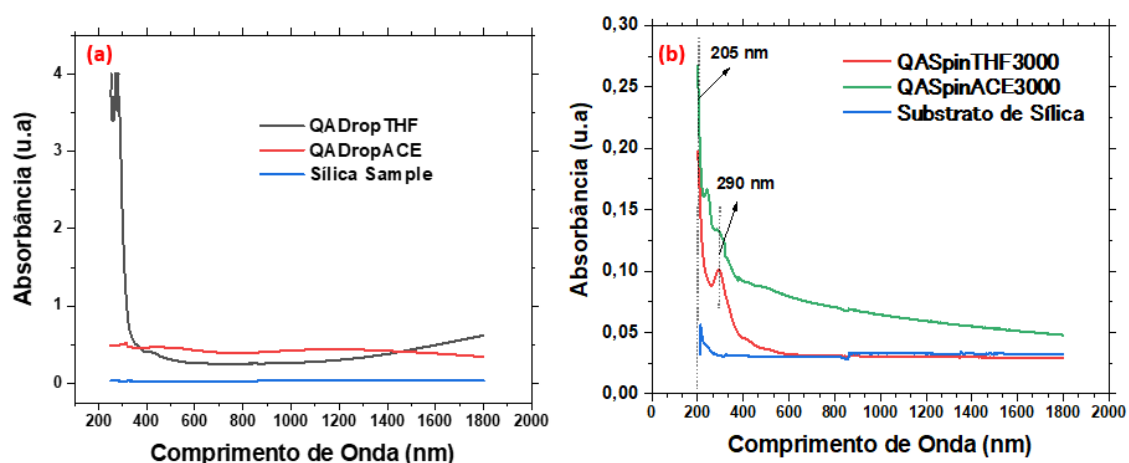
Fonte: Do Autor.

Deste modo, através das curvas mostradas na Figura 35 observa-se que para todos os solventes utilizados, na deposição por *drop-casting* existem vales em 240 e 330 nm o que pode indicar uma absorção específica da quinolina sem influência do solvente, porém, vale a pena ressaltar a queda na transmitância dos filmes utilizando solventes THF e acetona o que indica que possivelmente quando os filmes são depositados por este método há melhor adesão ao substrato formando uma camada mais espessa. Ainda no método de *drop-casting*, verificamos especificamente para o THF dois vales a mais, em 375 e 424 nm, podendo ser o principal motivo da sensibilidade deste filme em relação aos demais depositados pela mesma técnica quando submetido a diferentes fontes de luz (LED de InGaN, com banda larga centrada em 450 nm e Laser HeCd, com emissão em 325 nm).

Para as amostras depositadas via *spin-coating* (Figura 35b) verifica-se uma queda menor na transmitância indo até 50% para THF depositado a 1000 rpm, que pode estar ligado a um método mais controlado de deposição, uma vez que a rotação deve ser fundamental na homogeneidade do filme, como também em um controle mais preciso na espessura. Assim, obteve-se filmes mais transparentes em relação ao método de gotejamento (em torno de 90% para os filmes com solução de THF e 80% para os filmes com solução de Acetona), o que está totalmente dentro dos objetivos do trabalho de montar dispositivos transparentes. Os vales bem definidos localizados em 300 nm podem ser também um forte indício de obtenção do filme de quinolina

uma vez que coincide com o comprimento de onda observado pelo método de *drop-casting*, em bom acordo com resultados publicados (MAHMOUD; DARWISH; QASHOU, 2019; SANTOS et al., 2017), sendo observado um comportamento semelhante na mesma região do espectro eletromagnético. Também é possível verificar pouca influência da espessura nos espectros de transmitância das amostras depositadas por *spin-coating*, (diferença de espessura causada pelas diferentes velocidades de rotação utilizadas para a deposição) uma vez que temos apenas um pequeno deslocamento na intensidade. Assim foram plotados os espectros de absorbância para os dois métodos de deposição na Figura 36.

Figura 36: Espectros de Absorbância dos filmes de quinolina depositados via (a) *drop-casting* e (b) *spin-coating*, utilizando diferentes solventes para solução precursora.



Fonte: Do Autor.

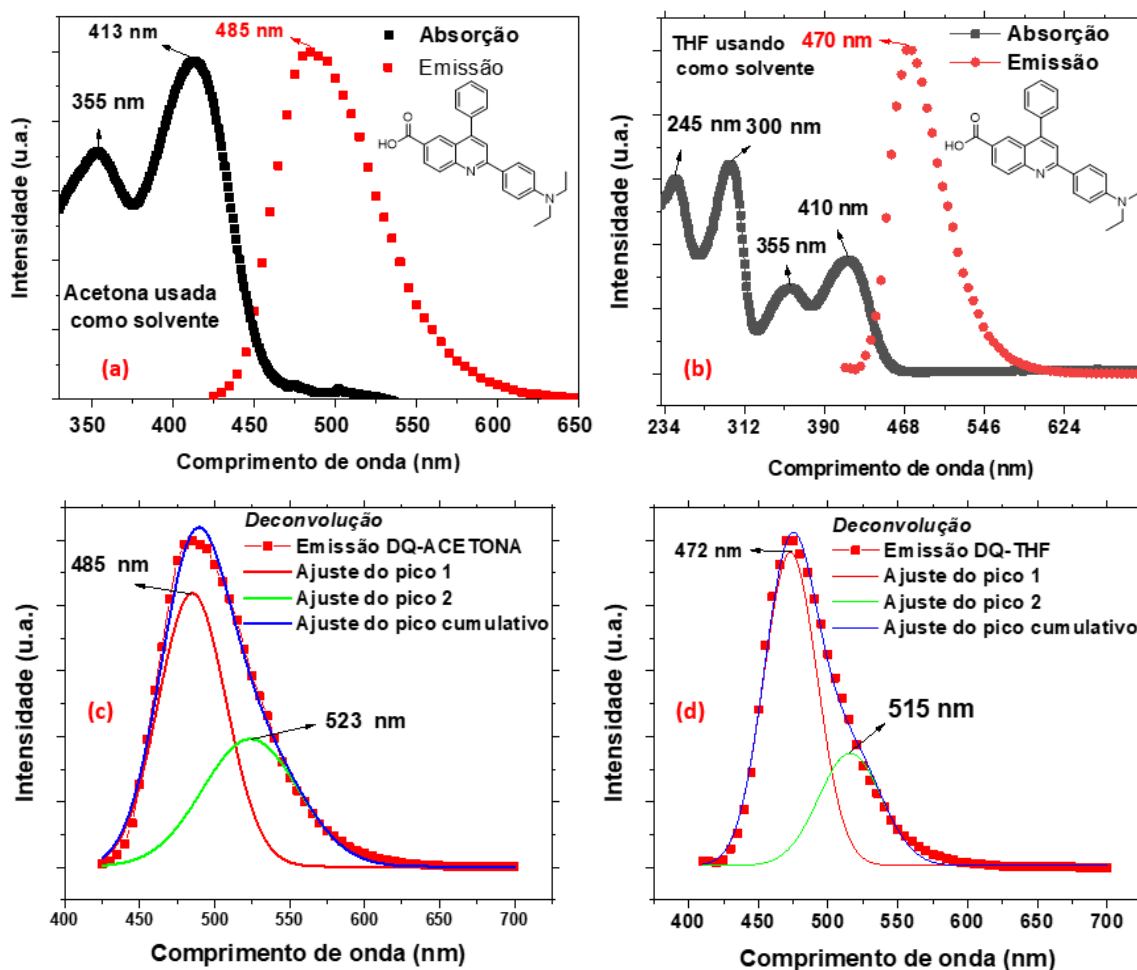
Para os filmes depositados via *drop-casting* e *spin-coating* foi observado quedas acentuadas na transmitância quando utilizado THF e acetona como solvente como já mostrado na Figura 35 (a) e (b), o que podem estar relacionadas a absorção óptica do derivado quinolínico. Deste modo foram plotadas as medidas de absorbância na Figura 36, com o intuito de verificar os possíveis picos de absorção óptica que podem estar relacionados com as transições eletrônicas do material. Assim, para os filmes obtidos via *drop-casting* não foi possível observar tais picos, devido à falta de homogeneidade e grande espessura decorrente da técnica, o que é diferente para as amostras depositadas por *spin-coating* observadas na Figura 36(b), onde a borda de absorção se inicia em 385 nm tendo pico em torno de 290 nm para as amostras depositadas em diferentes

velocidades de rotação. Assim, concluiu-se que a menor espessura e homogeneidade decorrente da técnica foram definitivos para observar os padrões de absorção do material.

4.2.4. Espectroscopia de Excitação e Emissão

Foram realizadas medidas de Fluorescência nas soluções que foram utilizadas para as deposições e obtenção dos filmes finos depositados. Para isso, dissolveu-se instantaneamente 5 mg da 4-(6-(dietilamino) -4-fenilquinolina-2-yl) ácido benzóico em 1 ml de acetona e em 1 ml de tetraidrofurano (THF) para que fossem medidos os espectros de emissão e absorção do DQ em solução.

Figura 37: Espectros normalizados de absorção e emissão óptica dos derivados quinolínicos solubilizados em (a) acetona e (b) THF com excitação óptica em 410 nm, e deconvolução das curvas de emissão óptica da quinolina dissolvido em diferentes solventes (c) Acetona e (d) Tetraidrofurano.



Fonte: Do Autor.

Pode-se observar pela Figura 37b a presença de picos de absorção no intervalo de 230 a 410 nm, o que vai de acordo com o que foi observado pelas medidas de transmitância mostradas na Figura 35 que dizem respeito aos filmes finos obtidos a partir da solução utilizando THF como solvente. Todavia, as bandas de absorção em 355 e 413 nm (Figura 37a) observadas para a solução utilizando acetona não foram observadas no filme obtido a partir do uso desse solvente. A emissão em 470 nm para a solução em THF e 485 para acetona denota o deslocamento das bandas de emissão para diferentes solventes (DOS SANTOS et al., 2021). Ainda assim ambas as emissões estão no azul, o que torna os DQs atraentes para dispositivos eletrônicos emissores de luz.

Buscando a comparação da luminescência das soluções precursoras utilizadas para depositar os filmes, foi realizado a deconvolução das curvas de emissão das soluções de DQ usando THF e Acetona como mostrada na Figura 37 (c) e (d), referente aos resultados de fluorescência da Figura 37 (a) e (b) onde foram utilizados os mesmos solventes para dissolver o DQ. Tendo em vista que foram obtidas bandas de emissão em aproximadamente 450 e 600 nm pode estar havendo sobreposição dos picos reais de emissão. Desta forma, através das curvas da Figura 37 (c) e (d) é possível notar a separação dos picos, que estariam em 485 e 523 nm para a solução utilizando acetona e 472 e 515 nm para a solução usando THF.

Deste modo, com o intuito de análise qualitativa sobre a emissão óptica da quinolina, foi irradiada sobre as soluções uma luz de LED InGaN com banda de emissão centrada em 450 nm, cuja fluorescência observada visualmente é mostrada na Figura 38.

Figura 38: Fluorescência das soluções de quinolina dissolvidas em água, THF e acetona.



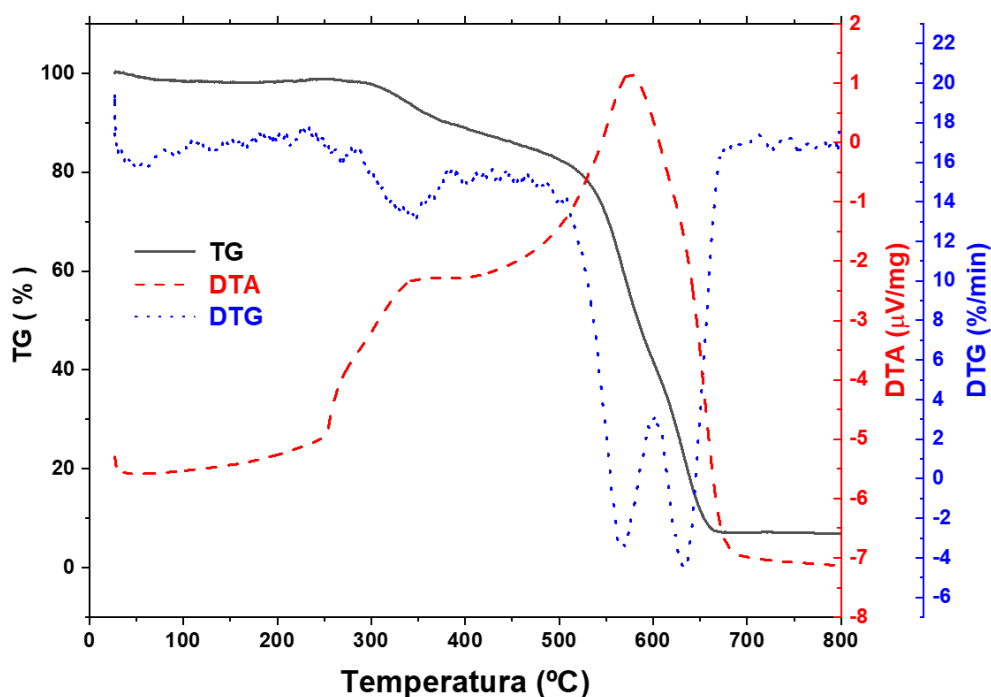
Fonte: Do Autor.

Na Figura 38 observa-se a fluorescência do DQ quando disperso em água, THF e acetona, respectivamente da esquerda para a direita. Como pode-se notar o material dissolvido em água não emite devido a supressão de fluorescência causada pela água como solvente, uma vez que é muito mais polar que o THF e acetona, porém é um solvente prótico, ou seja, traz ligações entre oxigênio e hidrogênio. Isso difere do THF e acetona que são solventes polares apróticos e não possuem ligações de hidrogênio a elementos eletronegativos como o oxigênio, nitrogênio ou flúor (REICHARDT; WELTON, 2011), acarretando a não supressão de fluorescência.

4.2.5. Análise Térmica TG/DTA/DTG

Medidas de TG, DTA e DTG para o pó do derivado quinolínico obtido são mostradas na Figura 39. Assim foi possível observar as variações de massa do material decorrentes das mudanças de temperatura.

Figura 39: Medidas de TG, DTG e DTA para o pó do derivado quinolínico utilizado.



Fonte: Do Autor.

A primeira etapa de perda de massa indicado na curva de TG indica a evaporação da água, uma vez que foi o solvente utilizado para obtenção do material (MARTINS et al., 2022a). As duas etapas subsequentes, ou seja, em torno de 300 a 350 °C e 350 a 500 °C podem estar relacionadas a cristalização do material (uma vez que no difratograma de raios-X do derivado quinolínico foi observado policristalinidade). Posteriormente a esta temperatura, a queda abrupta de massa do DQ está relacionada à degradação térmica das matrizes poliméricas da quinolina (DOS SANTOS et al., 2021). Eventos exotérmicos podem ser observados pela curva de DTA, nas temperaturas de 250 °C, 350 °C e 570 °C, que seriam relacionados à cristalização do material, uma vez que após esta temperatura é observado uma grande absorção de energia proveniente da degradação do material.

4.2.6. Caracterização Elétrica

Antes de se mostrar os dados da caracterização elétrico foto-induzida, deve-se lembrar que os resultados de transmitância óptica das amostras do DQ, conforme

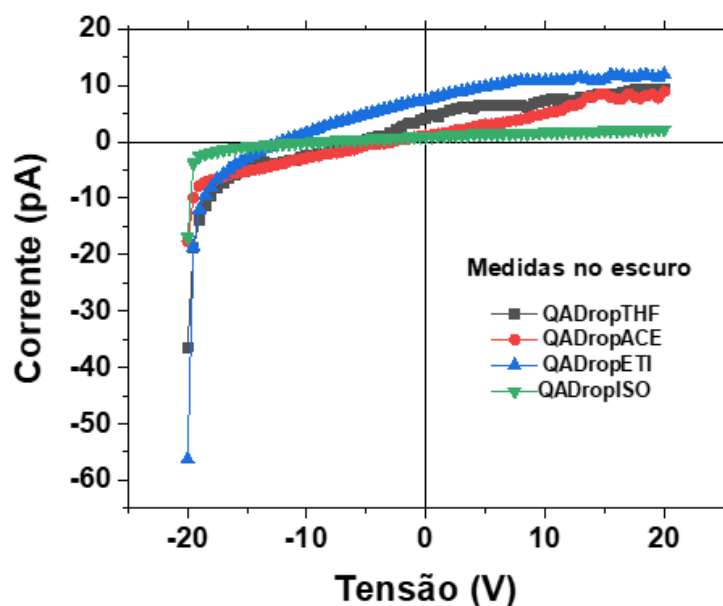
mostradas na seção anterior, indicaram absorções em diferentes comprimentos de onda, estando em geral no intervalo 240 a 450 nm.

Uma vez que o intuito do projeto se baseia no acoplamento dos derivados quinolínicos com o semiconductor inorgânico SnO₂, foi realizada uma série de medidas elétricas a partir da excitação com fontes de luz. Mediu-se a curva característica *i vs. V*, utilizando as fontes de luz de He-Cd e LED InGaN já discutidas na seção 3.8, visando observar a influência de ambos os comprimentos de onda incididos estão no intervalo de 240 a 450 nm.

A Figura 40 mostra as medidas e corrente em função da tensão realizadas no escuro, enquanto a Figura 41 traz o mesmo gráfico, porém com a influência das diferentes fontes de luz em todo o tempo da medida buscando verificar a influência de cada uma na condução elétrica em condições de metaestabilidade.

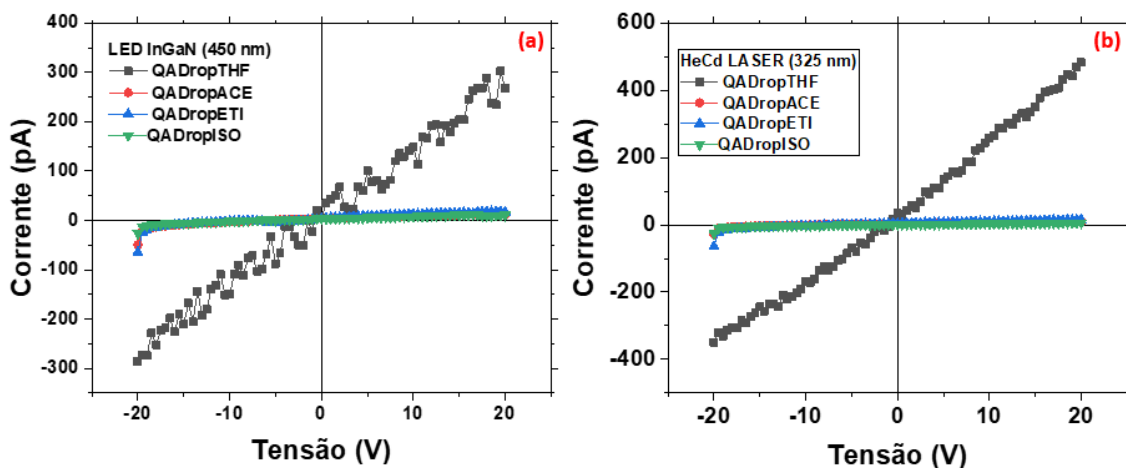
Não foi observado na Figura 40 a influência dos diferentes solventes quando feita medida elétrica no escuro a temperatura e pressão ambiente, observando-se pouca diferença entre as curvas e baixa corrente elétrica (na ordem de pA). Todavia, quando as amostras foram irradiadas com as fontes de 325 nm e 450 nm (Figura 41), observou-se um aumento na intensidade da corrente elétrica para o filme depositado utilizando o DQ em THF.

Figura 40: *i vs. V* dos filmes de derivado quinolínico depositado a partir de diferentes solventes depositados por drop-casting, no escuro.



Fonte: Do Autor.

Figura 41: i vs. V dos filmes de derivado quinolínico dissolvido em diferentes solventes depositados por *drop-casting*, utilizando fontes de (b) LED (450 nm) e (c) He-Cd (325 nm) para excitação óptica.



Fonte: Do Autor.

Este comportamento pode estar relacionado ao filme obtido pela técnica de *drop-casting*, quando utilizado THF como solvente, que se mostrou promissor devido a homogeneidade da superfície do filme obtido, ao passo que as amostras depositadas utilizando isopropanol e etanol como solventes não levaram a filmes com boa qualidade superficial. Vale ressaltar também as quedas de transmitância (bandas de absorção) em aproximadamente 440 nm e de 320 a 380 nm, mostradas na Figura 35a que se aproximam dos comprimentos de onda das fontes luminosas utilizadas no experimento, o que explicaria o aumento da condutividade das amostras.

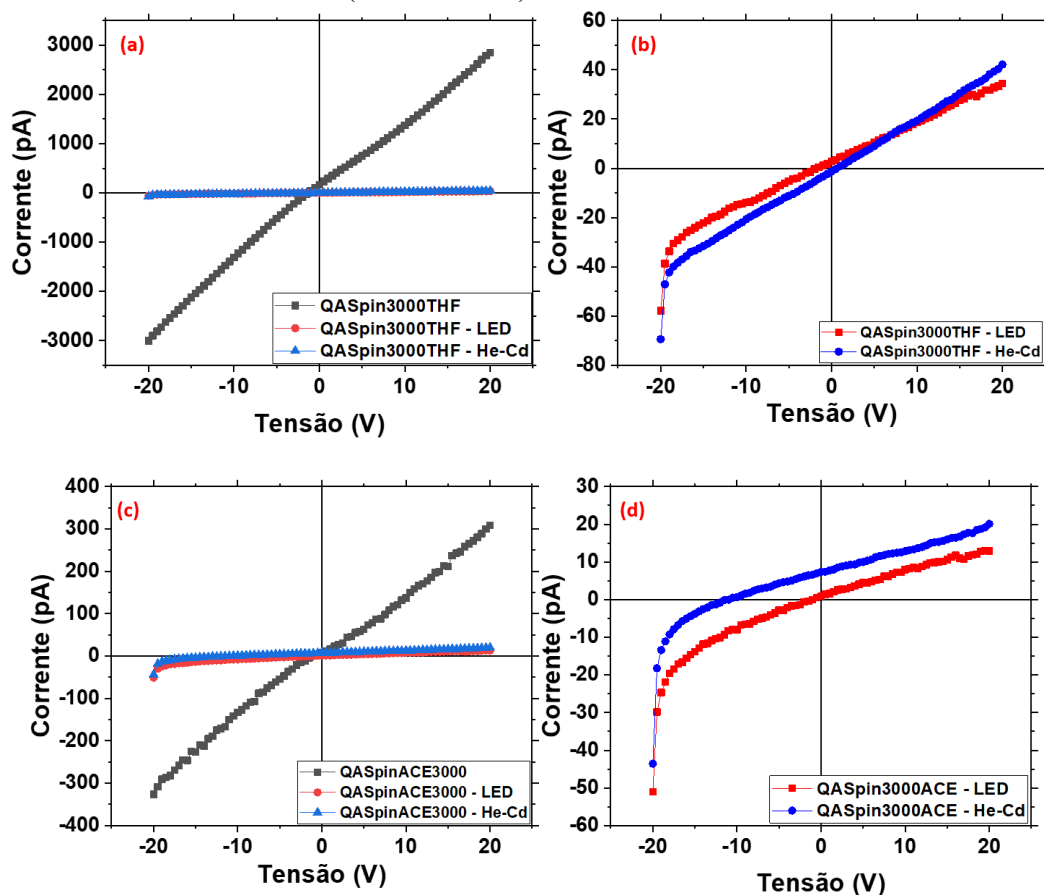
Conforme já discutido, com o intuito de testar diferentes técnicas para se depositar melhores filmes, também foi utilizado o método de *spin-coating*, onde foram escolhidas duas velocidades de deposição, 1000 e 3000 rpm, já que a variação na velocidade de rotação modifica a espessura dos filmes. Assim o objetivo é observar o transporte elétrico desses materiais para que possam ser aplicados dependendo de suas características. Nas Figura 42 e Figura 43 é verificado um grande aumento na corrente elétrica nas amostras depositadas por *spin-casting*, atingindo valores próximos a 3 nA para a amostra utilizando THF e 0,3 nA utilizando acetona com solvente quando aplicado + 20 V de tensão para medidas realizadas no escuro.

Entretanto, fenômenos interessantes ocorrem quando se é incidido luz de comprimento de onda de 325 nm e 450 nm nos filmes finos depositados a uma velocidade

de rotação de 3000 rpm (Figura 42) e 1000 rpm (Figura 43), relacionados a variação da corrente elétrica medida no escuro e quando se é incidido luz de ambos os comprimentos de onda.

Os fenômenos que ocorrem nos filmes depositados usando THF como solvente em ambas as velocidades se repetem quando se utiliza acetona, uma vez que para as amostras menos espessas (3000 rpm) observadas na Figura 42 a corrente elétrica medida no escuro é superior a corrente medida sobre a incidência de ambos os comprimentos de onda, mostrando uma supressão da corrente elétrica nestas amostras, tanto para os filmes obtidos pelo DQ solubilizado em THF (Figura 42a) quanto solubilizado em acetona (Figura 42c). Nas figuras Figura 42b e Figura 42d é visto que a intensidade da corrente elétrica decresceu para valores abaixo de 100 pA, para amostras obtidas na utilização de ambos os solventes.

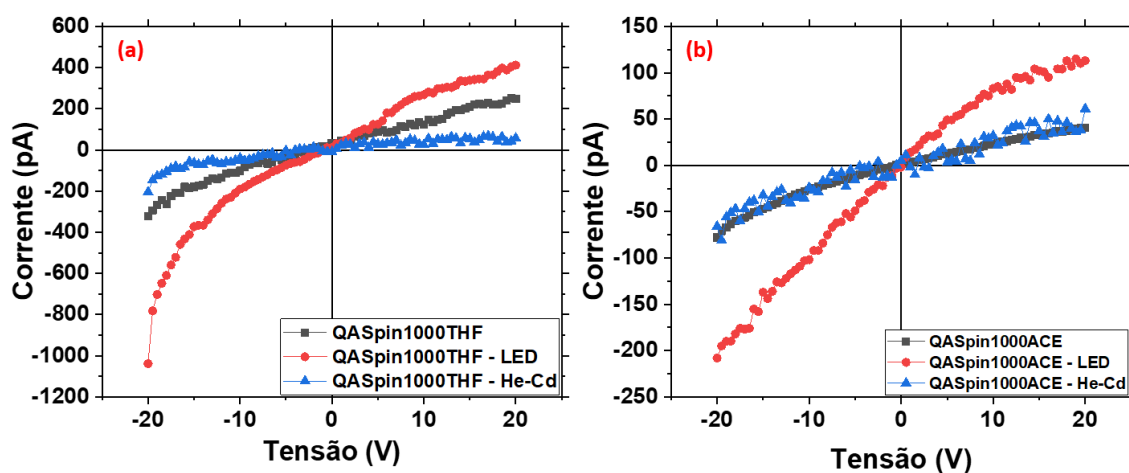
Figura 42: i vs. V do filme de derivado quinolínico depositado a partir de solução de THF e Acetona com 3000 rpm, utilizando fontes de LED (450 nm) e He-Cd (325 nm) para excitação óptica. (a) i vs. V dos filmes utilizando THF, (b) aproximação das curvas i vs. V (Led e He-Cd) dos filmes utilizando THF, (c) i vs. V dos filmes utilizando Acetona e (d) aproximação das curvas i vs. V (LED e He-Cd) dos filmes utilizando acetona.



Fonte: Do Autor.

O mesmo não ocorre para os filmes mais espessos (1000 rpm), observados na Figura 43. Aqui as medidas realizadas no escuro têm valores de corrente elétrica na mesma ordem de grandeza das medidas realizadas sob a incidência de luz, com ressalvo para as medidas realizadas com excitação pelo LED de ($\lambda=450$ nm), que atestam um aumento na corrente para ambos os filmes depositados a partir dos dois solventes testados, ou seja, observa-se uma excitação óptica do material.

Figura 43: i vs. V do filme de derivado quinolínico depositado a partir de solução de (a) THF e (b) Acetona, com 1000 rpm, utilizando fontes de LED (450 nm) e He-Cd (325 nm) para excitação óptica com velocidade de *spin* 1000 rpm.



Fonte: Do Autor.

Vale ressaltar a intensidade na corrente elétrica dos filmes finos depositados nas diferentes velocidades e solventes, uma vez que o tetraidrofurano se mostrou mais eficiente em respeito a uma maior intensidade de corrente, tanto para 1000 quanto para 3000 rpm quando comparado com a acetona como solvente, chegando a 3 nA para as medidas no escuro a 3000 rpm enquanto para as mesmas condições os filmes obtidos usando acetona chegaram a 0,3 nA. Já para as amostras a 1000 rpm, foi observado 0,2 nA para o THF enquanto para acetona o valor chegou a 0,02 nA.

A intensidade da corrente elétrica é superior para as amostras depositadas utilizando THF como solvente, tanto para rotação de 3000 quanto para 1000 rpm, o que pode ser explicado devido a maior homogeneidade da superfície do filme obtido com THF, ocasionando numa menor quantidade de defeitos. No caso da acetona, as superfícies mais irregulares são responsáveis por diminuir a condutividade elétrica devido a maior

taxa de espalhamento levando à diminuição da mobilidade dos portadores, tornando o processo de salto dessas cargas entre os defeitos menos efetivo, indo de acordo com o modelo proposto na seção 1.3 para condução elétrica em materiais poliméricos.

Quando os pólarons vencem as barreiras dos estados e os defeitos se tornam ionizados, são novamente capturados pelo defeito subsequente, assim, quando aplicado uma diferença de potencial entre as extremidades do material esses polarons são coletados gerando uma corrente elétrica, como previsto pelo modelo CBH (seção 1.3). Assim, quando se observa os resultados da Figura 42 é possível relacionar a espessura das amostras com a supressão da condutividade elétrica observada na incidência de fontes de luz de comprimento de onda próximo às bandas de absorção óptica do material, uma vez que fenômenos superficiais podem ser majoritários nas amostras depositadas com 3000 rpm. Bandas de absorção e emissão do derivado quinolínico, em diferentes solventes são mostradas na Figura 37 da seção 4.2.4 onde é possível verificar bandas de absorção em torno de 355 e 410 nm para ambos os solventes utilizados, logo, quando utilizados fontes de luz de 325 e 450 nm observamos fenômenos ocasionados por essa incidência de luz, já que o espectro de absorção óptica da Figura 37 indica uma faixa de comprimentos de onda que podem vir a ter energia suficiente para excitar os elétrons do material. Nesse caso o Laser de He-Cd mesmo tendo característica monocromática, conforme observado na Figura 23 discutido na seção 3.8, pode influenciar nas medidas por estar dentro das bandas de absorção do material.

Em relação a incidência da luz do LED de InGaN centralizada em 450 nm, que é mostrada na Figura 22 da seção 3.8, trata-se de uma banda com largura a meia altura da ordem de 40 nm diferentemente do Laser de He-Cd que tem emissão praticamente monocromática. A emissão óptica do LED mostrou uma banda com pico de intensidade em 450 nm, porém é diferente de zero de 410 a 490 nm, tendo largura a meia altura da ordem 40 nm. Isso explica o fato da excitação com LED de InGaN aumentar a condutividade do filme, já que bandas características de absorção do derivado quinolínico estão entre 410 e 413 nm.

Deste modo, a diferença na condutividade elétrica para os filmes de diferentes espessuras pode estar ligada a fenômenos de condução superficiais e de “bulk”. Os filmes com uma única camada depositados a 3000 rpm são finos o suficiente para que a condutividade superficial seja majoritária, o que leva a uma taxa de recombinação superior em relação aos filmes mais espessos de 1000 rpm, já que na superfície do filme

existe uma descontinuidade abrupta em sua estrutura, levando a ligações não completas o que torna essa região como centros de recombinação de portadores.

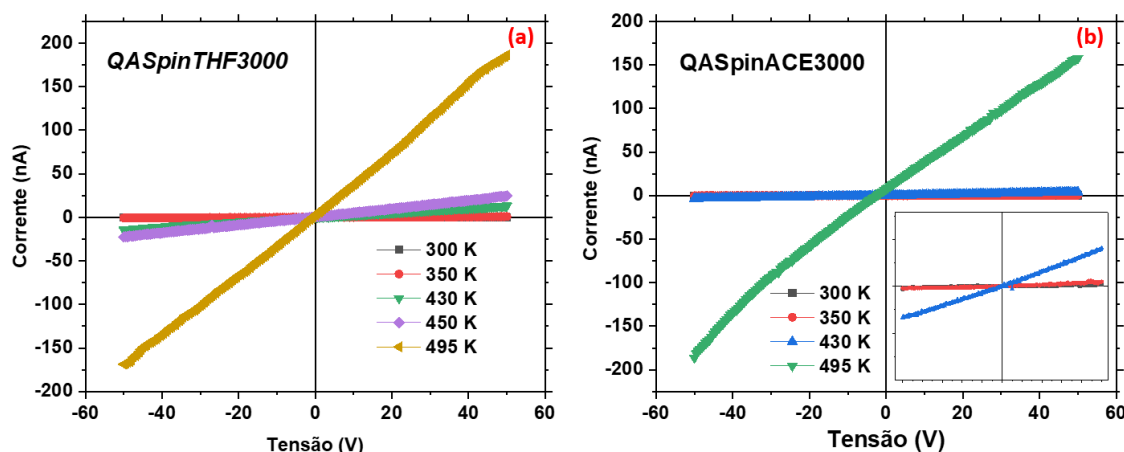
Em ambos os casos os fenômenos que podem ser considerados são: 1) sobreposição da barreira de potencial e captura pelo próximo defeito ionizado; 2) recombinação do elétron que venceu a barreira de potencial com os buracos da camada menos energética (HOMO) mas que não foi capturado pelo defeito ionizado subsequente.

Assim para o primeiro caso, onde a condução elétrica acontece pelo interior do material (bulk) devido a maior espessura do filme (1000 rpm), os portadores de carga situados nos sítios da rede vencem a barreira de potencial para o *hopping* entre defeitos pela diferença de potencial aplicada, porém, a incidência do LED de InGaN (450 nm) causa uma corrente elétrica de intensidade ligeiramente maior devido a uma possível excitação óptica entre o HOMO e o LUMO do material.

O segundo caso está relacionado a uma espessura menor (velocidade de rotação de 3000 rpm), onde a condução superficial é majoritária. Aqui é possível verificar a diminuição na corrente elétrica pela incidência da luz com os mesmos comprimentos de onda, como evidenciado pela Figura 42. Como a condução acontece pela superfície, quando se incide as fontes luminosas de comprimento de onda próximos as absorções ópticas do material ocorre o aumento na taxa de recombinação de no material devido a geração de portadores (pares *elétron-buraco*). Nesse caso, são gerados elétrons superficiais em excesso devido aos defeitos intrabandgap do material, que se recombinam com os buracos da banda HOMO (similar a banda de valência para materiais inorgânicos) numa taxa maior em comparação a medida realizada sem a incidência de luz, ocasionando na grande diminuição da corrente elétrica observada na Figura 42 devido a diminuição de portadores de carga que realizariam o “*hopping*”.

Uma vez que o intuito do projeto se baseia no acoplamento de uma heteroestrutura híbrida de dois semicondutores, foi realizado a medida de corrente em função da tensão em diferentes temperaturas nos filmes do DQ, que pode ser observado na Figura 44, e como consequência destes resultados foi possível determinar a energia de ativação dos defeitos dominantes nessas amostras. As medidas foram realizadas nos filmes finos obtidos a velocidade de rotação de 3000 rpm devido a observação da maior sensibilidade ao Laser de He-Cd e LED de InGaN.

Figura 44: i vs. V em diferentes temperaturas para as amostras (a) QASpinTHF3000 e (b) QASpinACE3000.

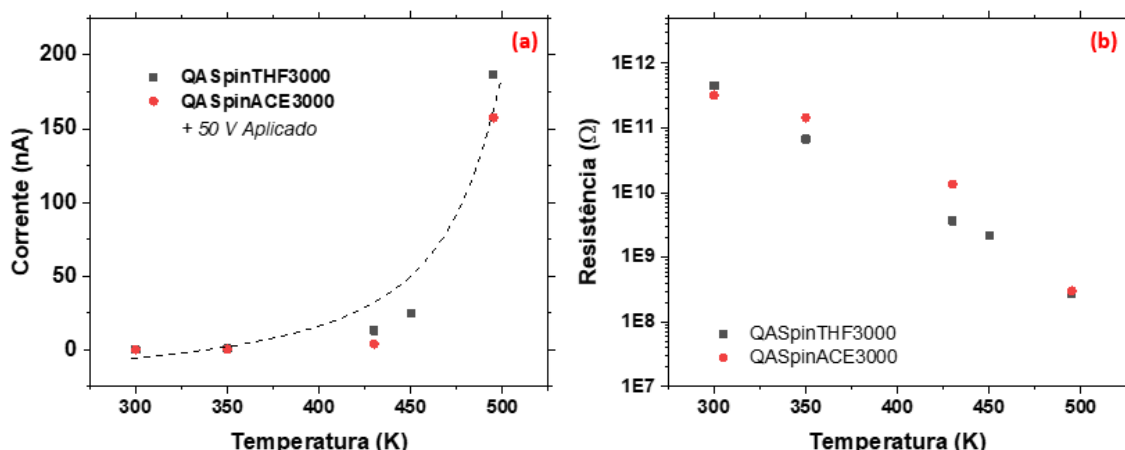


Fonte: Do Autor.

Através dos dados observados na Figura 44, verifica-se o nítido aumento na corrente elétrica conforme a temperatura foi aumentada, todavia, para o filme depositado utilizando THF (Figura 44a) como solvente houve um valor ligeiramente elevado na corrente elétrica para menores valores de temperatura enquanto o aumento de fato na corrente para a amostra depositada utilizando acetona como solvente (Figura 44b) iniciou a partir de 430 K. Porém, ao chegar ao máximo da temperatura utilizada no experimento, foi observado uma intensidade parecida para a corrente elétrica quando submetida a mesma diferença de potencial para os dois filmes, o que pode indicar uma mínima influência do solvente utilizado para a deposição e obtenção dos filmes finos.

Para avaliar a característica semicondutora do derivado quinolínico, foi selecionado o potencial fixo de + 50 V nos gráficos das Figura 44 (a) e (b), observando desta forma a corrente elétrica nas diferentes temperaturas analisadas. Deste modo, foi possível construir o gráfico da Figura 45 a de corrente elétrica em função da temperatura para o derivado quinolínico depositado via *spin-coating* utilizando THF e acetona como solvente, e como consequência observar o comportamento da resistência elétrica das amostras com a variação da temperatura, denotada no gráfico da Figura 45b.

Figura 45: (a) i vs. T com 50 V de potencial aplicado e (b) R vs. T , das amostras de derivado quinolínico depositadas utilizando THF e acetona.

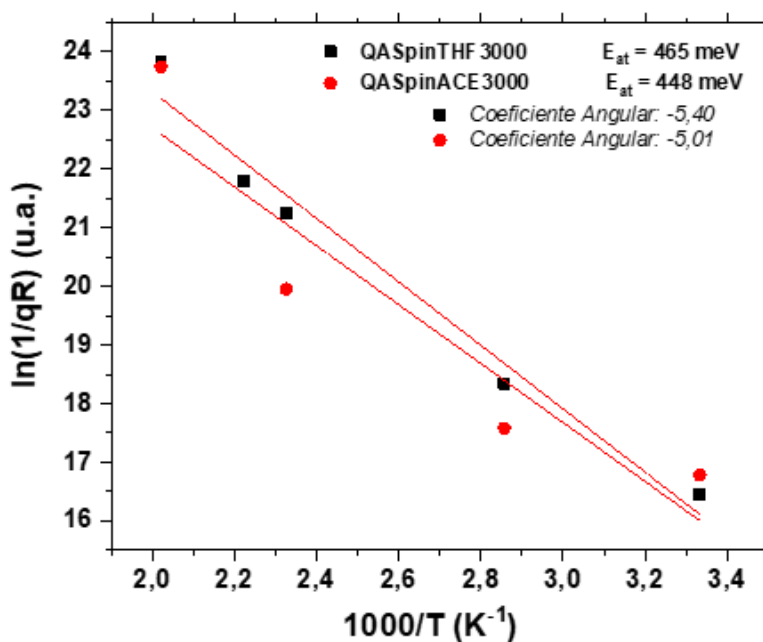


Fonte: Do Autor.

Pode-se observar um aumento da corrente elétrica em um potencial fixo no aumento da temperatura, característica que pode ser atribuída ao fenômeno de excitação térmica dos portadores da banda de valência para a banda de condução ou de defeitos intrabandgap em materiais semicondutores (SZE; NG, 2006) ou no caso de materiais orgânicos, do HOMO para o LUMO. Com o intuito de aumentar a precisão no que se diz respeito a esta característica semicondutora, foi obtida a resistência elétrica das duas amostras quando submetidas a diferentes temperaturas, como pode ser observado na imagem (b) da Figura 44, onde a resistência foi obtida pelo inverso do coeficiente angular das curvas lineares de $i \times V$ nas diferentes temperaturas observados na Figura 44 (a) e (b). Assim, diferentemente da medida contínua da resistência em função da temperatura, neste caso, essa grandeza é obtida por uma medida realizada ao atingir o equilíbrio térmico de cada temperatura analisada, mantendo as medidas com maior confiabilidade, uma vez que uma subida de temperatura gradual poderia indicar mais imprecisão devido às condições de não-equilíbrio.

Assim, ao realizar o estudo em diferentes temperaturas deste material orgânico que apresenta características semicondutoras, foi realizado os cálculos para a energia de ativação através do gráfico de Arrhenius para cada amostra, buscando avaliar os níveis de energia dos defeitos *intrabandgap* mais profundos, que pode ser visto na Figura 46.

Figura 46: Gráfico de Arrhenius para amostras de derivado quinolínico.

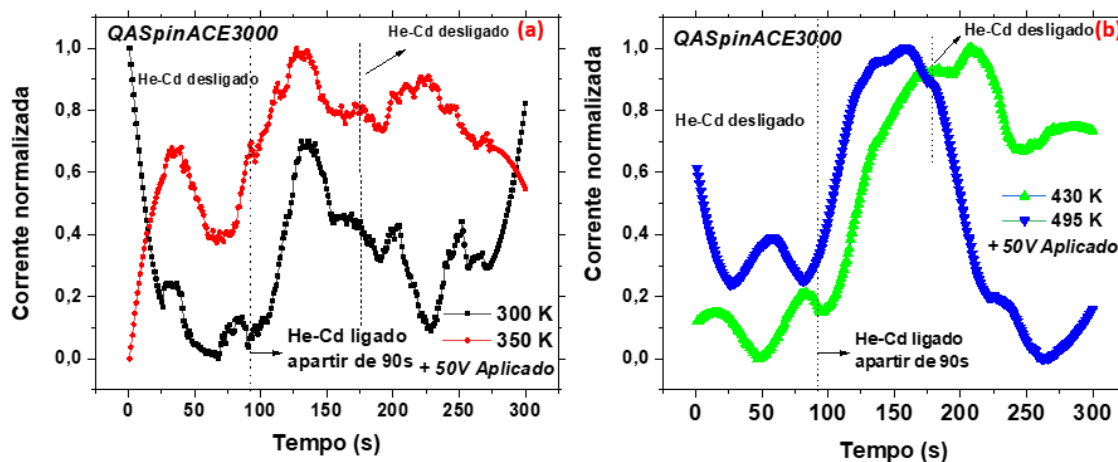


Fonte: Do Autor.

A energia de ativação calculada pelo plot de Arrhenius foi de 0,465 eV para o filme obtido utilizando THF como solvente e 0,448 eV para o de acetona, valores próximos o suficiente para indicar uma baixa influência do solvente utilizado no que se diz respeito ao nível de defeitos dominante do derivado quinolínico 4-(6-(dietilamino) - 4-fenilquinolina-2-yl) ácido benzóico. Foram observados valores semelhantes para o derivado quinolínico baseado em enxofre (EL-GHAMAZ et al., 2011).

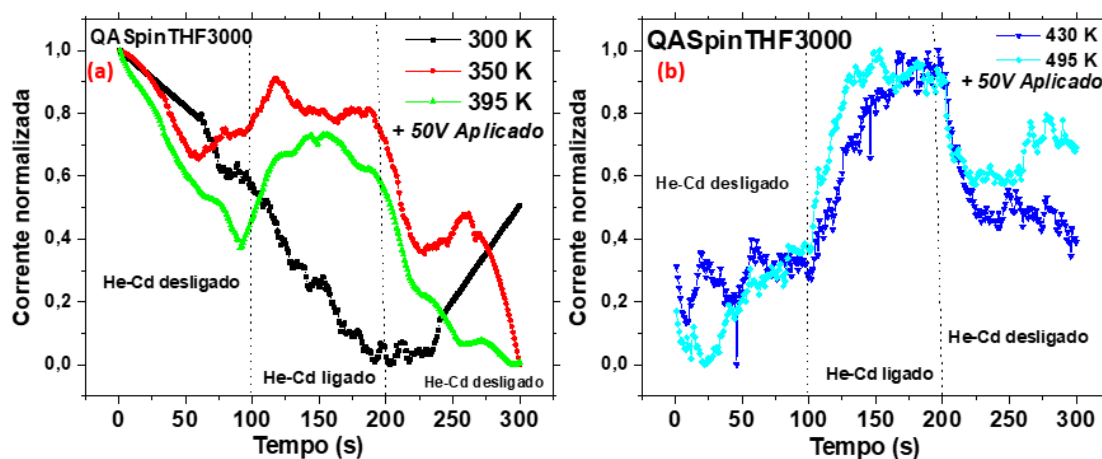
Foram realizadas medidas de corrente em função do tempo em potencial fixo para diferentes temperaturas mostradas nas Figura 47 e Figura 48, onde foi usada excitação com Laser de He-Cd (325 nm). Porém, agora com o intuito de combinar a excitação térmica com a excitação óptica, de modo se entender melhor as características de transporte elétrico desse material orgânico. Assim a Figura 47 mostra o comportamento da amostra QASpinACE3000 (que usa Acetona como solvente), em diversas temperaturas. Figura 47b é possível verificar a característica de excitação de uma forma mais evidente devido temperaturas mais altas (430 e 495 K). O mesmo ocorre para a amostra QASpinTHF3000, sendo que utiliza o THF como solvente (figura 42), e tem a característica de maior excitação por conta do Laser irradiado em maiores temperaturas, como observado na Figura 48b.

Figura 47: Curvas de corrente elétrica fotoexcitada e decaimento da corrente da amostra QASpinACE3000 em diferentes temperaturas. (a) 300 e 350 K, (b) 430 e 495 K.



Fonte: Do Autor.

Figura 48: Curvas de corrente elétrica fotoexcitada e decaimento da corrente da amostra QASpinTHF3000 em diferentes temperaturas. (a) 300, 350 K e 395 K, (b) 430 e 495 K.



Fonte: Do Autor.

Foi utilizado um potencial fixo de +50 V para a realização das medidas das Figura 47 e Figura 48. Além disso, como parte do procedimento, o Laser He-Cd foi ligado a partir de 90 segundos e deixado um tempo de excitação de aproximadamente 175 segundos, sendo retirado a seguir para observação dos possíveis decaimentos da corrente elétrica. Pode-se observar que a corrente elétrica é influenciada pela temperatura devido seu caráter semicondutor, sendo que mais estados no LUMO são ocupados devido a excitação térmica. Assim para diferentes temperaturas a ordem de grandeza da corrente elétrica

aumentava, deste modo os valores foram normalizados com o intuito de verificar apenas possíveis variações nas excitações decorrentes da fonte de luz utilizada. Na Figura 47(a) que se refere as temperaturas de 300 e 350 K, observa-se uma certa variação na corrente após ligado o Laser, porém não tão acentuada quanto os resultados da Figura 47(b) onde nitidamente observa-se o aumento na corrente elétrica ao se irradiar a fonte de luz sem tantos ruídos como aqueles observados em menores temperaturas. Além disso, o decaimento é mais bem definido. Também é observado na Figura 48(a) e (b) relacionado a amostra QASpinTHF3000, que em menores temperaturas como 350 e 395 K já pode ser observada a característica de excitação e decaimento da corrente elétrica, diferente da medida realizada em 300 K onde não foi observado a influência da luz. Porém, em temperaturas ainda maiores como 430 e 495 K também foi observado o comportamento de excitação-decaimento óptico, porém de uma forma mais definida, fenômeno semelhante da amostra QASpinACE3000, evidenciando que o solvente utilizado para a deposição dos filmes não influencia de forma efetiva os mecanismos de excitação e decaimento para o derivado quinolínico utilizado. Entretanto, é válido ressaltar que a influência da fonte de luz utilizada (Laser 325 nm) vai de acordo com as bandas de absorção óptica observadas na Figura 35(b), indicando que os valores estimados para absorção óptica do material são satisfatórias, já que as amostras foram efetivamente excitadas.

O fato de se observar excitação óptica apenas em temperaturas acima da temperatura ambiente pode estar relacionado a contribuição térmica para a promoção dos elétrons para a banda de condução, uma vez que o Laser pode não ser o suficiente para excitar a principal transição eletrônica do material, deste modo, ao excitar transições secundárias em temperatura ambiente o fenômeno de excitação óptica não é observado, devido ao insignificante aumento da corrente elétrica. Por outro lado, em temperaturas mais altas, os elétrons já absorveram energia térmica, mas não o suficiente para completarem a transição para o LUMO, deste modo, quando a amostra é irradiada com uma fonte de luz específica é possível que esses elétrons superem o *bandgap* do material e passem para um estado de condução, podendo então ser observado no gráfico de i vs. t um aumento na corrente elétrica quando o Laser é ligado.

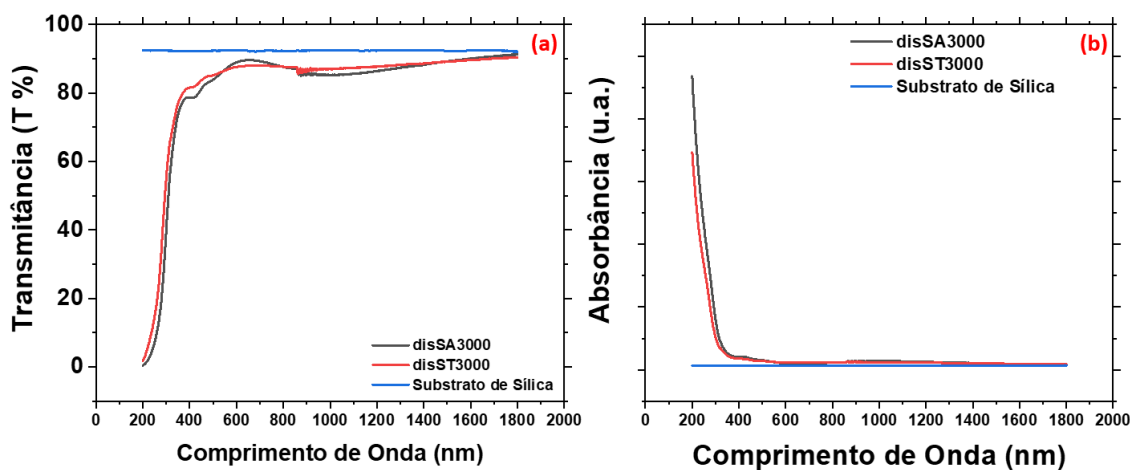
4.3. Heteroestrutura SnO₂/DQs

Foram montadas as heteroestruturas disST3000 e disSA3000 utilizando os solventes THF e acetona respectivamente para deposição do derivado quinolínico, e assim foi realizado o acoplamento com filmes de SnO₂ obtendo-se duas amostras distintas. Os filmes do DQ foram depositados por *spin-coating*, uma vez que os resultados individuais deste método de deposição, que leva a uma menor espessura foram promissores, conforme discutido na seção 4.2.

4.3.1. Caracterizações Ópticas

Foram realizadas medidas de caracterização óptica nos dispositivos montados, o que pode ser observado na Figura 49, ou seja, espectros de transmitância e de absorbância para as amostras do derivado quinolínico utilizando tanto THF quanto acetona para deposição, acoplados a filmes de dióxido de estanho.

Figura 49: (a) Espectros de Transmitância das heteroestruturas e (b) Espectros de absorbância das heteroestruturas depositadas.



Fonte: Do Autor.

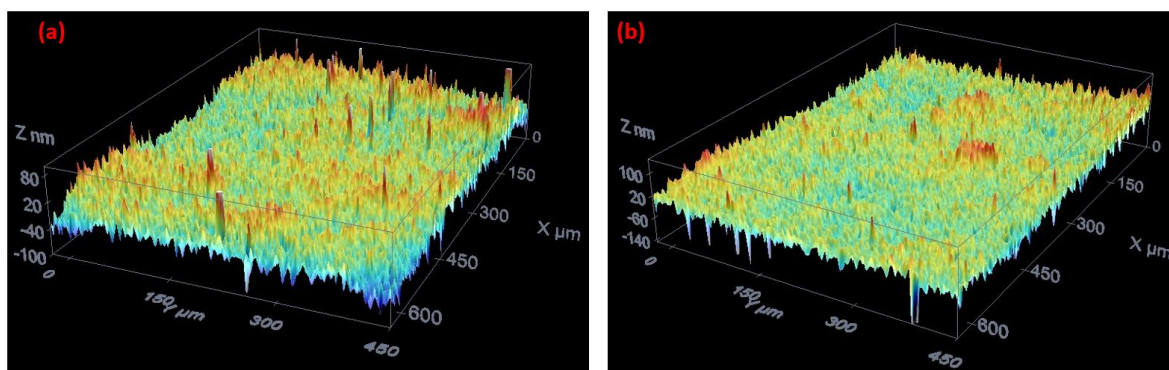
Verifica-se na Figura 49, *alta* transparência na região visível do espectro eletromagnético, em torno de 80%, atingindo um dos objetivos do trabalho em construir dispositivos transparentes, como também se observa tanto a queda abrupta na transmitância em torno de 300 nm tendendo a zero, quanto o grande aumento na

absorbância, indo de acordo com a borda fundamental de absorção do dióxido de estanho. Todavia, observa-se um pequeno vale referente a absorção em torno de 420 nm tanto para o dispositivo construído com o filme obtido pela solução do DQ solubilizado em THF quanto em Acetona indicando uma banda de absorção óptica característica do derivado quinolínico (MAHMOUD; DARWISH; QASHOU, 2019; SANTOS et al., 2017).

4.3.2. Microscopia confocal

As características morfológicas dos dispositivos foram analisadas através de imagens da topologia das amostras através da técnica de microscopia confocal, possibilitando visualizar a camada do derivado quinolínico depositado sobre o dióxido de estanho.

Figura 50: Topologia dos dispositivos obtidas por microscopia confocal. (a) disSA3000; (b) disST3000.



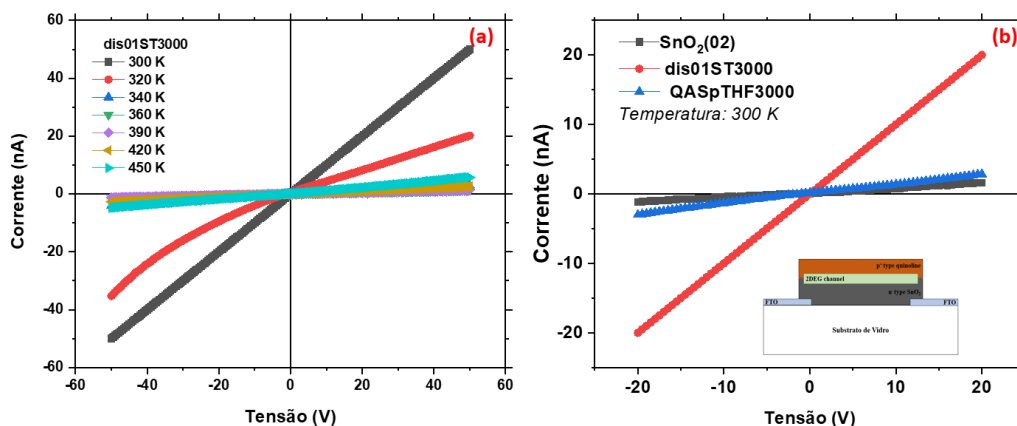
Fonte: Do Autor.

Na Figura 50 não se observa uma diferença significativa no que se diz respeito a homogeneidade da superfície, porém existem alguns picos na amostra disSA3000 que utiliza acetona como solvente para deposição do DQ, o que vai de acordo com as medidas de MEV da monocamada do derivado quinolínico da Figura 32a da secção 4.2.1 referente ao DQ depositado utilizando acetona, onde existem regiões de diferentes espessuras.

4.3.3. Caracterização Elétrica

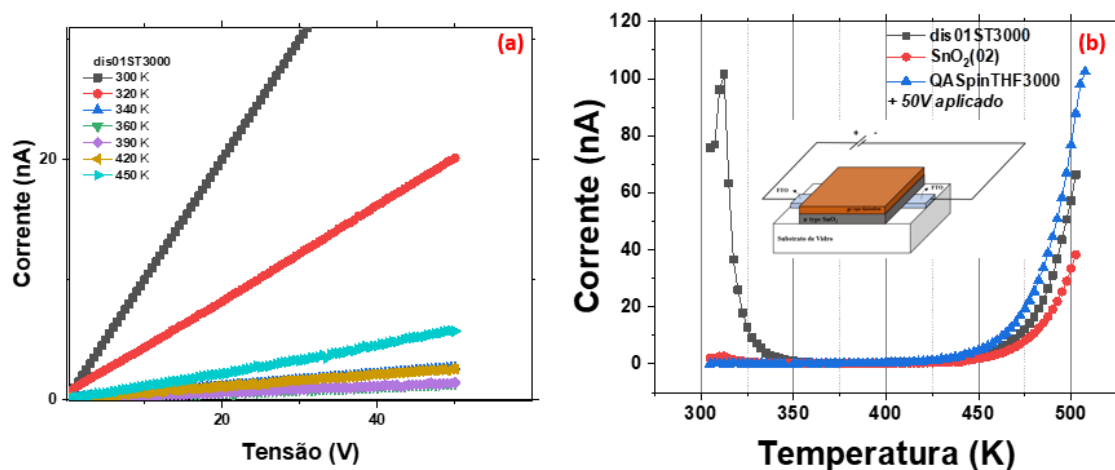
Foram realizadas medidas elétricas no dispositivo disST3000 para a verificação do comportamento elétrico do dispositivo criado com a união destes dois semicondutores, e curvas características (i vs. V) em diversas temperaturas são mostradas na Figura 51. O detalhe na Figura 51(b) é um diagrama esquemático do dispositivo montado. Deste modo, inicialmente foi idealizado uma medida de corrente em função da tensão em diferentes temperaturas para verificar o comportamento da heteroestrutura no aumento de energia térmica para o sistema. Foram iniciadas em temperatura ambiente (300K), uma vez que a temperatura de ativação do DQ é atingida em temperatura superior a temperatura ambiente, conforme observado na Figura 46 da seção 4.2.6. O esperado era um aumento na corrente elétrica conforme fosse aumentada a temperatura, porém, como é visto na Figura 51a a corrente caiu drasticamente, até que após 390K voltou a subir, mas de forma muito pequena. A fim de verificar a influência da temperatura foi construído o gráfico da Figura 52b que mostra o aumento contínuo da temperatura com um potencial de + 50V aplicado, evidenciando a alta corrente do dispositivo em temperatura ambiente, uma vez que foi comparado com a mesma medida realizada nos materiais isoladamente. Após uma pequena faixa de temperatura a corrente cai drasticamente em concordância com a Figura 51(a) tendendo a valores similares aos obtidos para dióxido de estanho e o derivado quinoliníco quando medidos separadamente, e após atingir a mesma faixa de temperatura a corrente elétrica volta a crescer.

Figura 51: (a) i vs. V em diferentes temperaturas para dispositivo disST3000; (b) i vs. V em temperatura ambiente para dispositivos disST3000 e disSA3000. Curva para $\text{SnO}_2(02)$ é mostrada para comparação.



Fonte: Do Autor.

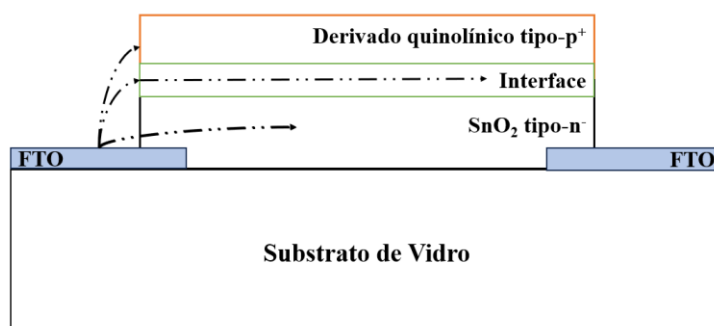
Figura 52: i vs. T do dispositivo e dos materiais separados que compõem a heteroestrutura onde (a) refere-se ao dispositivo com camada de DQ solubilizado em THF e (b) a comparação entre medidas para amostras de DQ e SnO_2 de forma de filme isolado e como heteroestrutura.



Fonte: Do Autor.

Uma possível explicação para este comportamento é a condução por um canal interfacial que pode surgir entre as camadas dos dois materiais semicondutores, similar ao encontrado na heterojunção em trabalhos anteriores de nosso grupo (PINEIZ et al., 2010, 2013), que pode estar relacionado a uma possível formação de um gás bidimensional de elétrons, ou canal 2DEG (LEE et al., 2017; LI et al., 1997) que surge conforme esquematizado pela Figura 53.

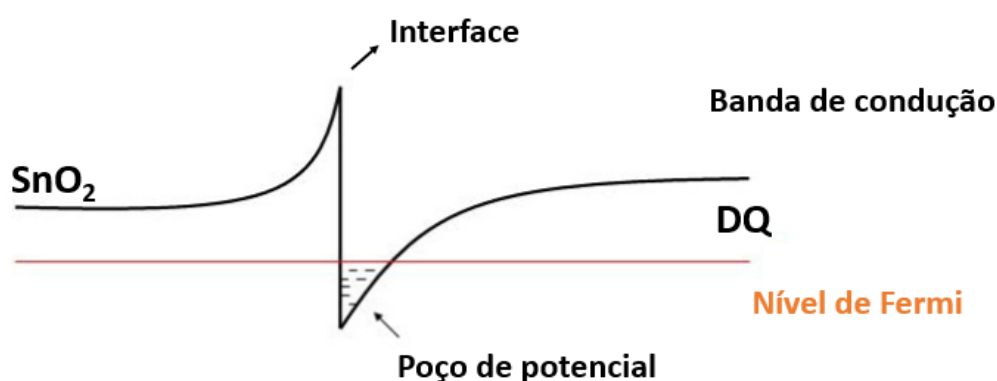
Figura 53: (a) Diagrama do dispositivo, com evidência do canal interfacial com características de 2DEG, possivelmente formado na união dos dois semicondutores analisados.



Fonte: Do Autor.

O diagrama de bandas referente aos materiais é esboçado na Figura 54, onde na interface entre os materiais pode-se considerar que ocorre o acoplamento no diagrama de bandas de energia desses, que faz com que ocorra um perfil de descontinuidade quando o nível de Fermi dessas amostras é unido, de modo que ocorra um poço de potencial na interface da junção como mostrado na Figura 54, que representa uma interface entre dois semicondutores inorgânicos. Um efeito similar poderia explicar o aumento na condutividade que foi observado nesse trabalho.

Figura 54: Representação da formação de um poço de potencial no acoplamento de dois semicondutores inorgânicos.

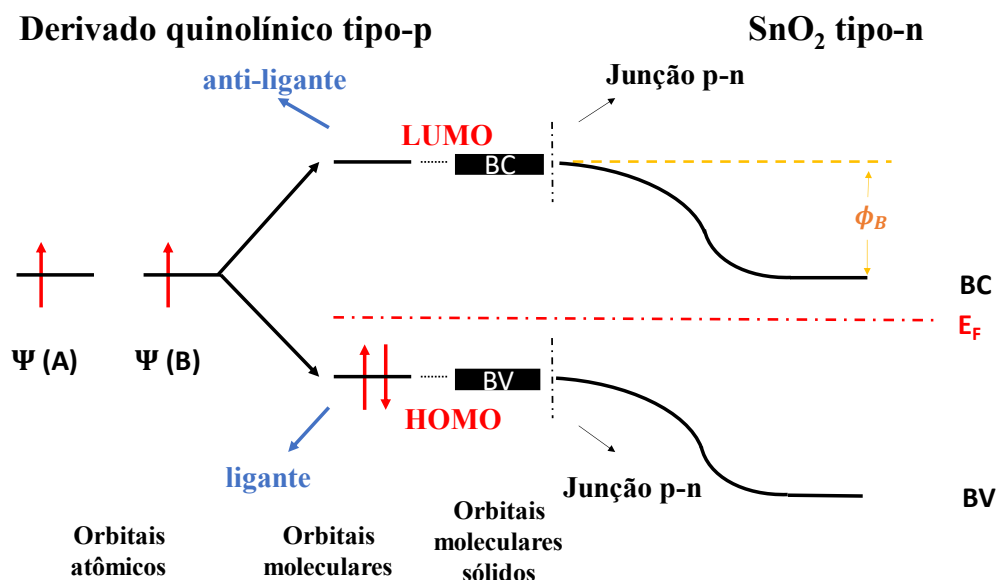


Fonte: Do Autor.

Também é possível verificar através da Figura 55 um esboço para como poderia se comportar os níveis de energia de ambos os semicondutores, assim, como o derivado quinolínico é um composto orgânico, os níveis HOMO-LUMO se dão pelo processo de formação do sólido molecular pela união de todos os orbitais moleculares do material. Deste modo, por sua característica aceitadora, ao ser acoplado com o SnO_2 o nível de Fermi é aproximado da banda de valência do DQ enquanto é aproximado da banda de condução do dióxido de estanho (que é naturalmente do tipo n), fazendo com que surja uma barreira para o deslocamento dos elétrons devido a região de depleção em sua interface, similar a uma junção p-n entre semicondutores inorgânicos. Na Figura 55 não é possível identificar o poço de potencial, mas o acoplamento interfacial é bem mais complexo do que supõe esta figura e a existência de defeitos carregados na interface pode eventualmente

dar origem ao poço de potencial, o que precisa ser investigado com mais profundidade no futuro.

Figura 55: Representação do diagrama de bandas simplificado do acoplamento entre derivado quinolínico e SnO₂ referente a heteroestrutura formada.

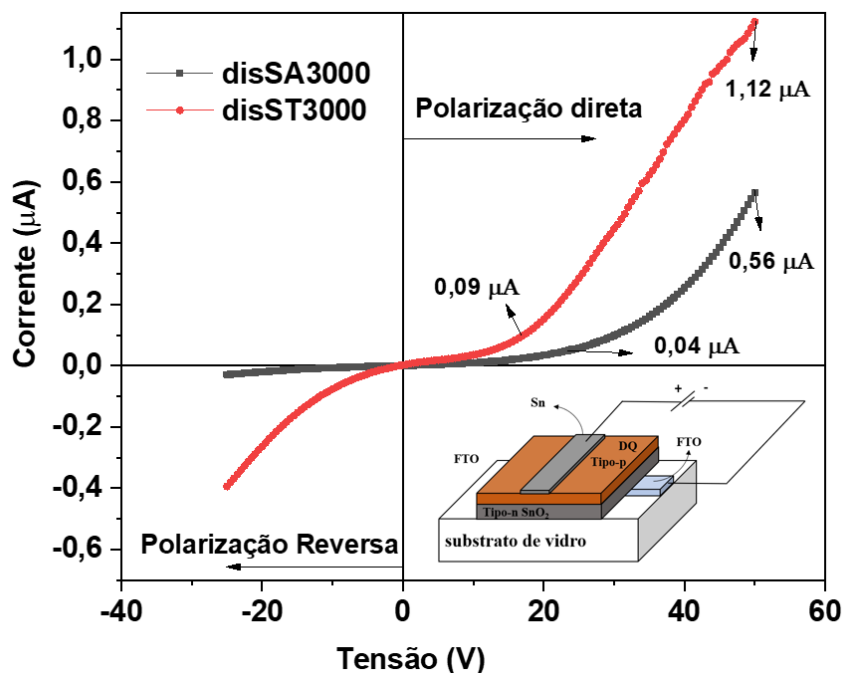


Fonte: Do Autor.

Quando a temperatura é aumentada, observa-se que a corrente elétrica cai até atingir valor semelhante à dos dois materiais isoladamente como mostra a Figura 55b, indicando que agora a condução está ocorrendo pelo SnO₂ ou pelo derivado quinolínico de forma separada e não mais pela interface. A queda sensível da condutividade no aumento da temperatura pode estar relacionada ao aumento da vibração térmica na rede cristalina. Logo, tendo parâmetros de rede diferentes ocorre um desequilíbrio interfacial na estrutura do dispositivo ocasionando o desaparecimento do canal 2DEG. De qualquer forma isso deverá ser investigado com mais profundidade no período que se inicia, mas o comportamento anômalo da curva i vs. T é bastante interessante.

Com o objetivo de verificar a condução elétrica transversal dos dispositivos, foram depositados contatos de estanho sobre o derivado quinolínico como descrito na secção 2.4.4 dispondo os contatos de forma perpendicular, possibilitando a realização das medidas elétricas de corrente em função da tensão aplicada para os dispositivos QASpinTHF3000 e QASpinACE3000 como observado na Figura 56.

Figura 56: i vs. V com contatos transversais dos dispositivos confeccionados com o DQ dissolvido em acetona e THF.



Fonte: Do Autor.

Quando os dispositivos foram submetidos a uma diferença de potencial perpendicular a superfície dos filmes o observado foi um comportamento característico de um diodo de junção p-n para ambos os dispositivos (disSA3000 com acetona como solvente para o derivado quinolínico e disST3000 com THF). O comportamento retificador era esperado, uma vez que o DQ tem comportamento tipo p (SHAHAB et al., 2015b) e o SnO_2 é tipo n.

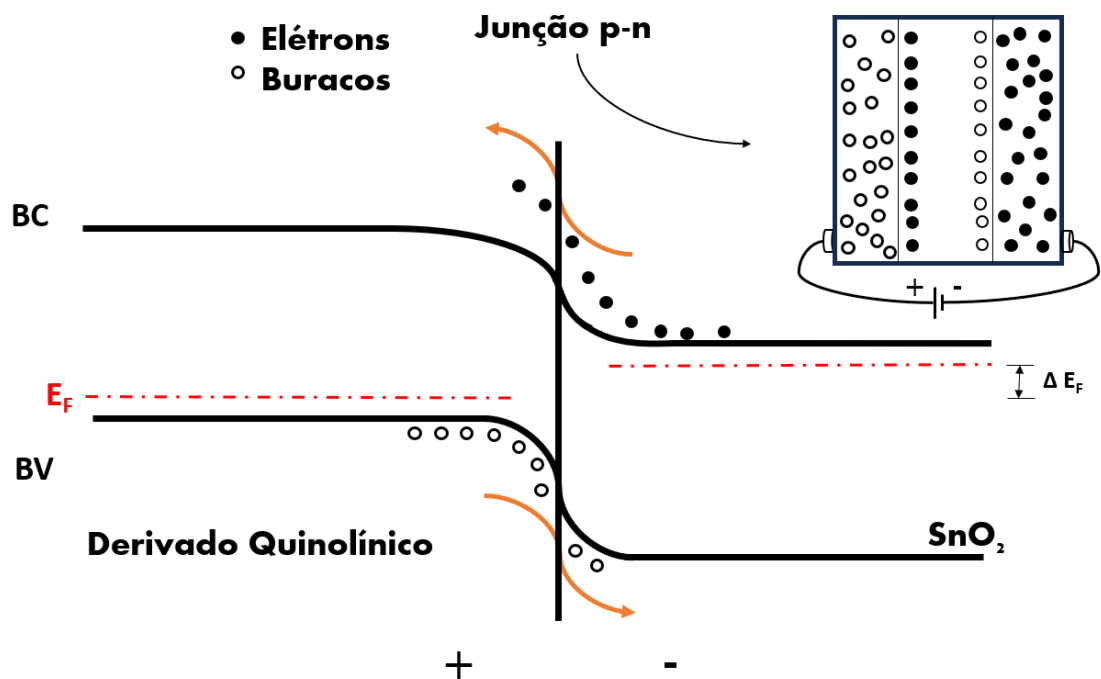
É observado um aumento significativo na intensidade da corrente elétrica na polarização direta após o valor de + 14 V para o dispositivo disSA3000 (DQ em acetona) passando de um valor de 16 nA para um valor de 570 nA em +50 V, e uma tensão de +10 V para o início do aumento significativo da corrente no dispositivo disST3000 (DQ em THF) passando de um valor de 35 nA para 1,12 μA em + 50 V aplicado.

O fenômeno observado ocorre devido a barreira de potencial interfacial, concomitante com a região de depleção formada na interface dos materiais quando este é submetido a um campo elétrico transversal.

Em termos do diagrama de bandas esquematizado na Figura 57, sob polarização direta os elétrons livres da banda de condução do SnO_2 fluem para a banda de condução

do derivado quinolínico em pequenas quantidades e logo se recombinam com os buracos na banda de valência, e por consequência o mesmo ocorre para os buracos, que fluem para a banda de valência do SnO_2 fazendo com que os elétrons de sua banda de condução logo se recombinem com eles. Isso ocorre após ser atingida uma determinada tensão limite (*threshold voltage*), onde os elétrons possuem energia suficiente para vencer essa barreira de potencial penetrando cada vez mais na região *tipo-p*. Esses elétrons ao penetrar nessa região recombinam-se com buracos cada vez mais distantes da região interfacial, o que também é válido para os buracos, que penetram do lado do SnO_2 . Após todos os elétrons e buracos possuírem energia suficiente para ultrapassar a barreira de potencial associada a região de depleção, não existe mais dificuldade para que os elétrons seguintes possam fluir livremente, e nesse ponto a intensidade da corrente elétrica aumenta grandemente, como ocorre nos dispositivos com as curvas i vs. V graficadas na Figura 56.

Figura 57: Representação simplificada do diagrama de bandas do dispositivo com contatos transversais quando submetido a uma diferença de potencial. **Detalhe:** Representação do comportamento dos portadores de carga nesse sistema.

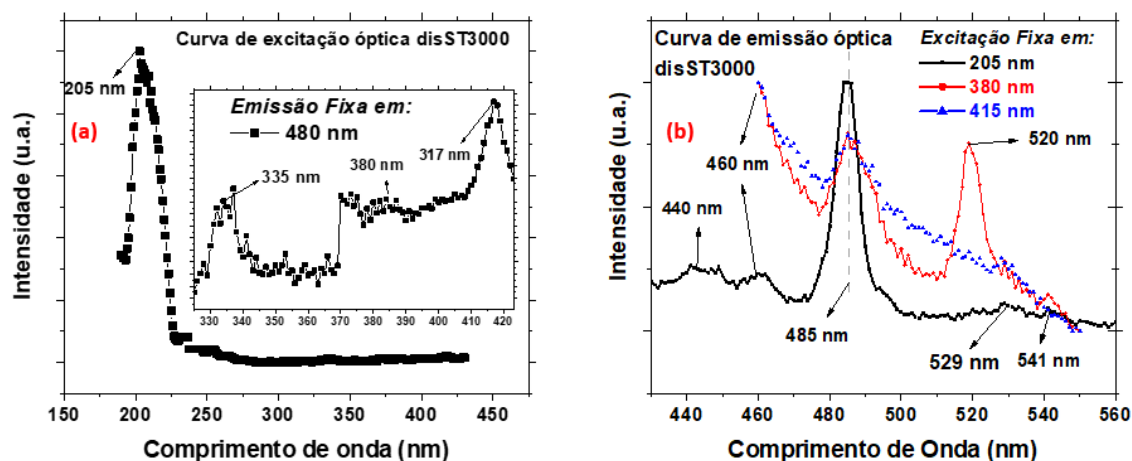


Fonte: Do Autor.

4.3.4. Espectroscopia de Emissão e Absorção dos dispositivos

Tomando como base a emissão óptica das soluções do derivado quinolínico (seção 4.2.4), foram realizadas as mesmas medidas para observar a fluorescência dos dispositivos confeccionados através da deposição do filme fino do DQ sobre o de SnO₂. Deste modo, a Figura 58 e a Figura 59 mostram os picos de emissão e absorção óptica da heteroestrutura obtida, assim, quando realizada a deconvolução das curvas de emissão para as soluções do DQ em acetona e THF e comparado com as emissões do dispositivo na Figura 58(b) e Figura 59(b), é possível verificar a semelhança entre os picos de emissão observados tanto nas soluções quanto nos filmes, tendo picos intensos de emissão em 485 e 529 nm.

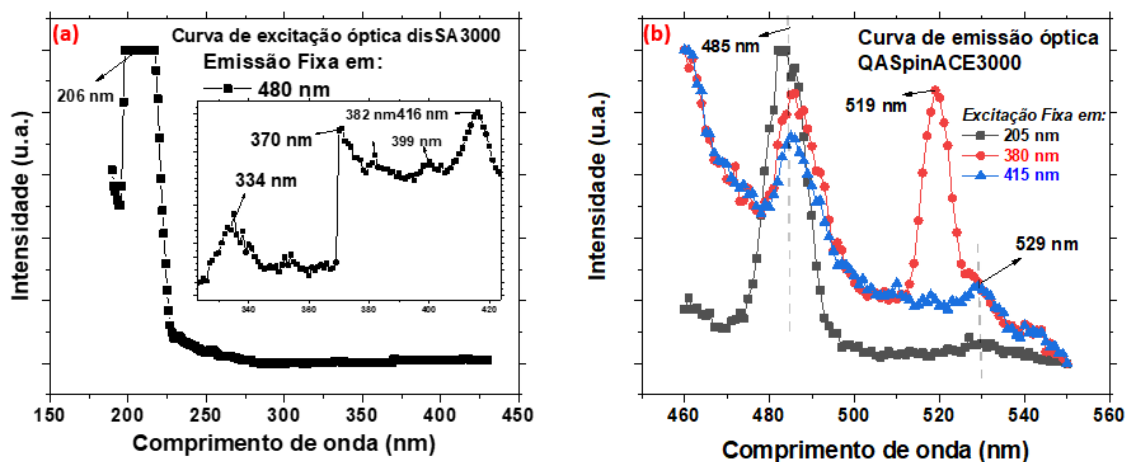
Figura 58: (a) curva de excitação óptica para o dispositivo disST3000. **Detalhe.** ampliação do gráfico entre 320 e 420 nm. (b) curva de emissão óptica do dispositivo disST3000.



Fonte: Do Autor.

O pico de maior intensidade em torno de 485 nm (Figura 58b e Figura 59b) pode ser diretamente relacionado ao derivado quinolínico utilizado, uma vez que este valor é muito próximo dos picos de maior intensidade obtido pela emissão óptica das soluções contendo o derivado quinolínico. Porém, quando na forma de filme fino os solventes são completamente removidos devido ao tratamento térmico submetido, assim, os picos de emissão podem ser atribuídos diretamente ao DQ sem a influência do solvente utilizado.

Figura 59: (a) curva de excitação óptica para o dispositivo disSA3000. **Detalhe.** ampliação do gráfico entre 330 e 420 nm. (b) curva de emissão óptica do dispositivo disSA3000.



Fonte: Do Autor.

Os picos observados em aproximadamente 520 nm para ambos os dispositivos (Figura 58b e Figura 59b) podem estar relacionados a transições secundárias do derivado quinolínico, uma vez que somente é observado quando o dispositivo é excitado em 380 nm. Deste modo, essa faixa de emissão não é observada quando excitado em 205 e 415 nm.

Com as medidas de emissão óptica dos filmes finos do derivado quinolínico, foi observado um pico intenso em aproximadamente 485 nm que se repetiu em diferentes comprimentos de onda de excitação (205 e 415 nm) observados na figura 58 e 59. Assim foi fixado este valor de emissão e feito uma varredura nos comprimentos de onda referentes a absorção óptica do DQ, podendo-se estimar os valores reais de excitação (absorção) do material. Logo, as figuras 58(a) e 59(a) mostram picos intensos em 205 nm, 370 e 416 nm. Assim, o material absorvendo nestes três comprimentos de onda, possuem emissão óptica em aproximadamente 480 nm, explicando o intenso pico neste comprimento de onda para diferentes faixas de absorção óptica.

5. Avaliação do número de camadas de filmes do derivado quinolínico

Para se verificar a influência da deposição de várias camadas depositadas do derivado quinolínico foram feitos filmes utilizando as velocidades de 1000 e 3000 rpm já

trabalhadas, porém com três camadas. A descrição das amostras é detalhada na tabela 2, abaixo:

Tabela 2: Descrição das amostras multicamadas do derivado quinolínico.

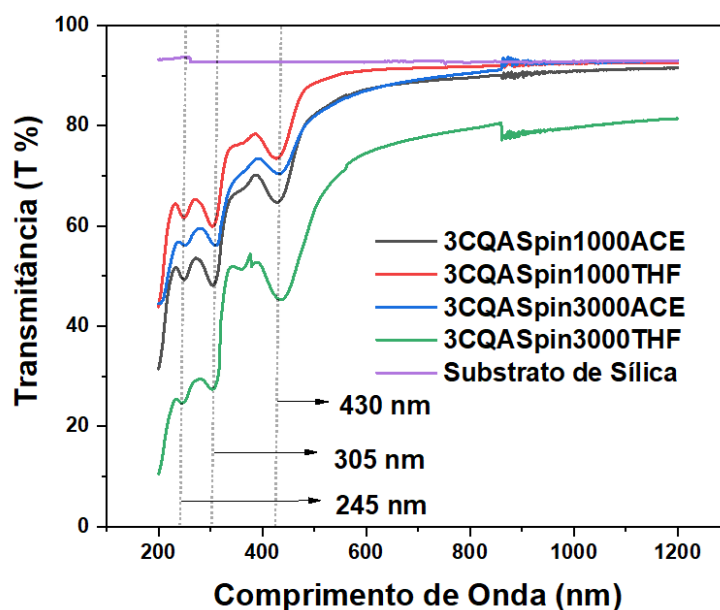
Quinolinas por <i>Spin-coating</i>	3CQASpinTHF1000	3 camadas / THF / 1000 rpm
	3CQASpinTHF3000	3 camadas / THF / 3000 rpm
	3CQASpinACE1000	3 camadas / acetona / 1000 rpm
	3CQASpinACE3000	3 camadas / acetona / 3000 rpm

Fonte: Do Autor.

5.1. Caracterização óptica

A Figura 60 apresenta as curvas de transmitância das dos filmes formados por três camadas do DQ depositados sobre sílica.

Figura 60: Curvas de transmitância das amostras com três camadas depositadas.



Fonte: Do Autor.

Em comparação com os filmes obtidos a partir de camada única do derivado quinolínico, é possível observar o aparecimento de quedas mais acentuadas na transmitância, em torno de 430 nm e 245 nm, no qual podem estar relacionadas a transições eletrônicas entre diferentes estados que com apenas uma camada não puderam ser observadas, provavelmente devido ao fato dos filmes mais finos não preencherem de

forma efetiva toda área analisada. Porém, quando se é depositado mais de uma camada, essas áreas são preenchidas fazendo com que o filme formado componha toda região depositada, de modo que as diferentes absorções ópticas possam ser observadas.

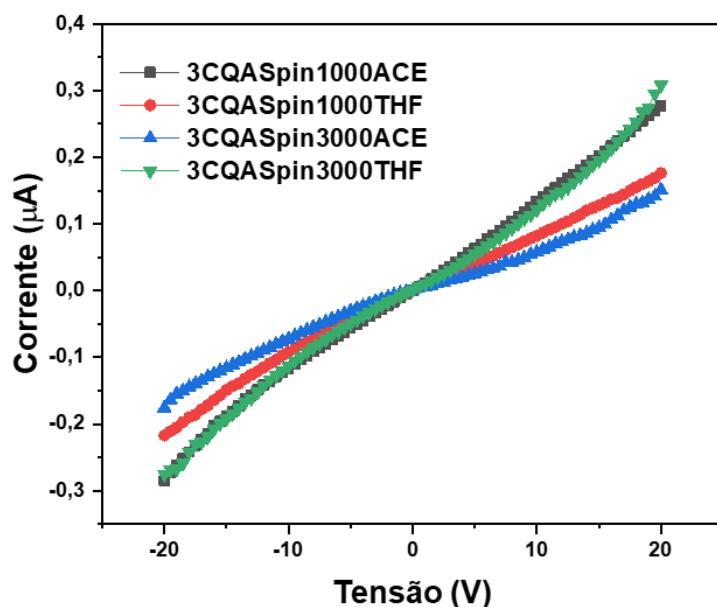
Os valores obtidos vão de acordo com as medidas de absorção e fluorescência observadas na seção 4.2.4 para as soluções e seção 4.3.4 para a heteroestrutura, onde se é observado a fluorescência tanto das soluções quanto para os dispositivos na mesma faixa de absorção observada na Figura 60. Em relação a transmitância dos filmes de camada única mostrados na seção 4.2.3 (Figura 35), onde no presente caso foram observados vales mais acentuados e alguns ainda não evidentes na Figura 35, que podem estar relacionados a transições eletrônicas de outros estados de energia, como os vales observados em 430 nm e 245 nm, que estão próximos aos valores de absorção óptica obtidos pelas medidas feitas na solução.

5.2. Caracterização elétrica

Foram realizados testes de caracterização elétrica, utilizando-se medidas de corrente em função da tensão aplicada no escuro e na incidência do LED de InGaN e Laser He-Cd, também utilizados para as caracterizações das amostras de monocamada.

Os resultados de caracterização elétrica encontrados diferem das amostras de uma única camada, evidenciando uma intensidade da corrente elétrica muito mais alta, na ordem de micro Amperes, como observado nas medidas realizadas no escuro, mostradas na Figura 61.

Figura 61: i vs. V no escuro das amostras de DQ depositadas via *spin-coating* com 3 camadas.



Fonte: Do Autor.

O aumento na intensidade da corrente elétrica com relação às amostras com camada única pode estar ligado a uma deposição efetiva do material sobre o substrato, uma vez que para uma única camada pode existir espaços não preenchidos (poros) ao longo do volume do material depositado sobre toda a área do substrato. Isso induz uma maior dificuldade para que ocorra o processo de salto dos portadores de carga que é característica da condução elétrica do derivado quinolínico. Assim tem-se que para deposições subsequentes os espaços mal ocupados são preenchidos, fazendo com que no processo de condução elétrica ocorra menor espalhamento de portadores, o que acarreta uma variação menor na intensidade da corrente elétrica quando se é variado a velocidade de deposição e o solvente utilizado, como mostrado na Figura 61, onde a medida foi realizada a temperatura ambiente e no escuro.

Entretanto, quando se é repetido os experimentos com a incidência de luz de comprimento de onda de 325 nm e 450 nm, como foram feitos para as camadas únicas, é possível observar aumento da corrente elétrica devido à excitação óptica dos portadores, tanto para o Laser quanto para o LED, como se observa nas Figuras 62 a, b, c e d, que representam os gráficos de corrente em função da tensão aplicada para as mesmas amostras da Figura 61, ou seja, filmes depositados com diferentes solventes e velocidades de rotação, porém com a incidência de luz.

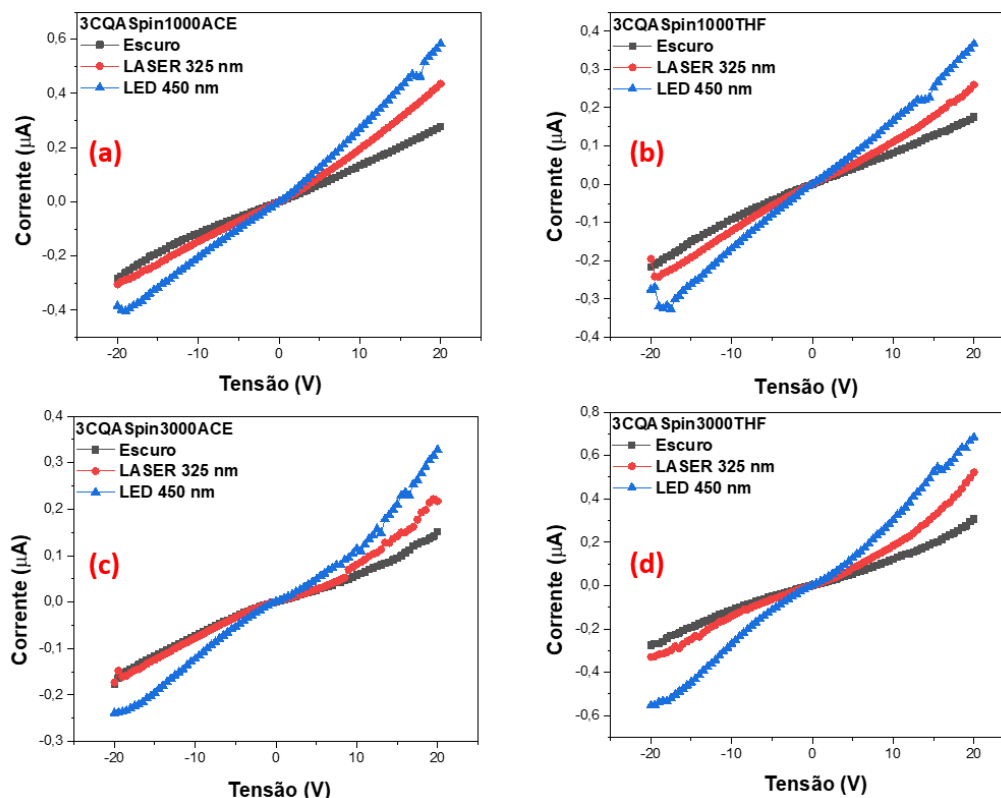
Para o caso das medidas elétricas sob incidência de luz das amostras de DQ multicamadas foi observado o mesmo comportamento em todas as diferentes amostras:

- Intensidade da corrente elétrica na ordem de micro Amperes;
- Excitação óptica em todas as amostras, tanto para iluminação com Laser He-Cd (325 nm) quanto para o LED InGaN (450 nm), sendo ligeiramente maior com a incidência do LED.

É evidente a diferença quando comparado com as amostras de camada única, sendo que não se observa a diminuição na corrente elétrica como observado na Figura 42. As medidas nas amostras de camada tripla têm maior semelhança com as medidas realizadas nas amostras depositadas a 1000 rpm de camada única, onde se é observado excitação pelo LED, porém corrente semelhante com o Laser. Nas amostras multicamadas é evidente que o LED tem maior excitação óptica uma vez que a intensidade da corrente elétrica é maior para todas as amostras, mas o interessante foi observar que o Laser também foi responsável por ter um aumento na intensidade da corrente. A diferença entre os dois comprimentos de onda está relacionada as bandas de absorção óptica do derivado quinolínico, uma vez que a absorção em torno de 410 nm e 413 nm observado na Figura 37 da seção 4.2.4 estão relacionadas a transição HOMO-LUMO principal do material, levando em conta que o LED possui uma banda de emissão variação entre 400 e 500 nm em sua emissão óptica como visto na Figura 22 da seção 3.8, ao passo que no caso do Laser a emissão é praticamente monocromática em 325 nm, não havendo bandas de absorção do DQ exatamente nesse comprimento de onda ainda que algumas podem ser próximas porém de menor intensidade (bandas secundárias). Isso acarreta uma menor excitação óptica do material comparado ao LED.

Em relação aos modelos de condução elétrica, como foram depositadas 3 camadas, além da melhora na morfologia ocasionando o aumento na intensidade da corrente, as diferentes fontes luminosas influenciaram apenas na excitação óptica dos materiais, se assemelhando ao comportamento das amostras mais espessas (já que neste caso são mais espessas por possuírem mais de uma camada, independente da velocidade de rotação na deposição) onde existe a sobreposição das barreiras de potencial entre cada defeito pelos pólarons porém sem sofrerem com o efeito da recombinação, levando apenas a aumento na sua condutividade elétrica.

Figura 62: i vs. V das amostras do DQ com a incidência de luz, onde (a) 1000 rpm usando acetona, (b) 1000 rpm usando THF, (c) 3000 rpm usando acetona e (d) 3000 rpm usando THF, contendo 3 camadas.



Fonte: Do Autor.

6. Conclusões

O trabalho realizado teve como intuito o estudo e desenvolvimento das melhores condições para deposição do derivado quinolínico (DQ) e do dióxido de estanho (SnO_2) na forma de filmes finos. Dentro deste estudo, foram investigadas propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e elétricas de forma individual, e o acoplamento destes materiais na forma de heteroestruturas, visando aplicações optoeletrônicas.

A comparação entre diferentes solventes e técnicas de deposição para o DQ mostrou que o uso de solventes polares apróticos para dissolução desse material é mais eficiente, uma vez que se obtém soluções mais homogêneas que impactam diretamente na qualidade dos filmes depositados por elas, como é o caso de tetraidrofurano e acetona. Melhores propriedades ópticas, superficiais e elétricas foram observadas com a utilização desses

solventes em comparação aos polares próticos, como etanol e isopropanol. A técnica de *spin-coating* para uma ou três camadas do DQ utilizando esses solventes se sobressaiu em todas as características sobre outras técnicas testadas como *drop-casting* e eletrodeposição. Os filmes preparados por *spin-coating* apresentam aumento na intensidade da corrente elétrica em função da tensão aplicada, evidenciando valores na ordem de pA para uma única camada e μ A para três camadas. As bandas de absorção são mais nítidas e a transparência é mais alta para os filmes depositados via *spin-coating*, o que indica uma técnica eficiente para obtenção dos filmes orgânicos do derivado quinolínico utilizado. De modo geral, pode-se dizer que os filmes obtidos pela utilização de THF como solvente se sobressaíram em relação ao uso da acetona devido a sua melhor interação com o derivado quinolinico, demonstrando principalmente melhores características elétricas, assim como excitação ótica para filmes depositados com uma e três camadas. No caso do uso da técnica de *drop-casting* o filme utilizando THF foi o único filme a demonstrar sensibilidade a luz.

Ainda com relação as características individuais de cada material, tanto o DQ depositado via *spin-coating* utilizando tetraidrofurano ou acetona como solvente, como o SnO_2 , apresentaram alta transmitância, entre 70 e 90 %, o que para aplicações optoeletrônicas é de suma importância. Diferentes valores para bandas de absorção foram observados para o derivado quinolínico quando em solução e na forma de filme fino, em torno de 410, 350 e 300 nm para as soluções de DQ em THF e 410 e 350 para o DQ em acetona, como também valores em torno de 200, 380 e 410 para as heteroestruturas contendo uma camada depositada do DQ. Neste caso, o solvente não teve grande influência nos valores obtidos já que houve pouco deslocamento das bandas de absorção. Isso ocorreu também com a emissão óptica do DQ, não tendo grandes influências do solvente, sendo observados valores próximos a 480 nm (faixa do azul), independente do solvente utilizado. Isso caracteriza um material luminescente, o que é promissor para aplicação em dispositivos emissores de luz. Através das medidas de transmitância óptica do SnO_2 foi estimado um valor de 3,6 eV para transição eletrônica indireta (como esperado pela literatura) e 4,1 eV para transição eletrônica direta para o dióxido de estanho, caracterizando um óxido semiconductor de *bandgap* alto que se situa em uma posição intermediária entre semicondutores e isolantes. Porém, a existência de doadores como íons intersticiais de estanho e vacâncias de oxigênio, conferem a este material uma condutividade do tipo n.

Após o estudo de cada material, foi realizado o acoplamento de modo a formar uma heteroestrutura entre eles, sendo obtidos dois tipos de dispositivos que foram caracterizados visando sua aplicação em optoeletrônica. Ambos os dispositivos mostraram grande transparência na faixa visível do espectro eletromagnético e uma morfologia homogênea. Para os contatos elétricos inferiores e condução elétrica no sentido dos filmes o observado foi uma possível condução interfacial entre os materiais, semelhante a um canal 2DEG. Já para os dispositivos com contatos perpendiculares, contendo o dióxido de estanho e o DQ em acetona e THF mostraram uma curva retificadora característica de uma barreira de potencial que surge devido a união de dois semicondutores, um *tipo-p* e outro *tipo-n*, quando realizado medidas elétricas transversais no dispositivo. Inicialmente para valores próximos a 0V a corrente elétrica permaneceu na ordem de nA aumentando exponencialmente após uma certa tensão atingindo valores na ordem de μA , caracterizando a região de operação do diodo p-n formado. Isso é uma evidência que o DQ é efetivamente tipo p.

De modo geral, foram investigadas as melhores condições de deposição do derivado quinolínico, e foram determinadas condições favoráveis para formação de um filme homogêneo. Assim, quando acoplado com o dióxido de estanho viabiliza a formação de um dispositivo altamente transparente, com boa homogeneidade e características elétricas interessantes quando observadas através de contatos elétricos inferiores paralelos como também através de contatos perpendiculares, o que torna a união desses materiais atrativa para aplicações como retificadores, separadores de carga em células solares dentre outros. Além disso, a transparência dos dispositivos obtidos indica seu uso em optoeletrônica.

Produção científica

Participação em evento científico

L. ALMEIDA, L. P. FONSECA, L. V A. SCALVI. Investigação estrutural, óptica e elétrica de compósitos na forma de filmes finos de SnO_2 e óxido de grafeno reduzido (Rgo), trabalho apresentado na forma de poster pelo aluno André Almeida no 67º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 12 a 15 de junho de 2023, Florianópolis, Brasil.

L. ALMEIDA, L. P. FONSECA, L. M. MARTINS, L. V A. SCALVI Ultraviolet excitation of persistent photoconductivity, close to room temperature, in composites of reduced graphene oxide and tin dioxide, trabalho apresentado de forma Oral no 9th International Symposium on Optical Materials pelo prof. Luis V A Scalvi, June 26th - 30th 2023 Tarragona, Espanha.

L. P. FONSECA, N. C. OLIVEIRA, L. M. MARTINS, L. V A SCALVI, Thin film deposition of organic-inorganic quinoline-tin dioxide p-n junction for optoelectronic devices, trabalho apresentado de forma Oral no 9th International Symposium on Optical Materials pelo prof. Luis V A Scalvi, June 26th - 30th 2023 Tarragona, Espanha.

L. P. FONSECA, N. C. OLIVEIRA, L. V A SCALVI. Combination of titanium dioxide and quinoline derivative thin films as p-n heterojunction inorganic-organic device, Trabalho apresentado na forma de poster pela aluna Natália Carli Oliveira no XXI B-MRS Meeting (SBPMat) de 01 a 05 de outubro de 2023.

L. P. FONSECA, L. M. A. MARUOKA, L.V.A. SCALVI, Influência do tratamento térmico na corrente de fuga da camada de ZrO_2 para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, trabalho apresentado na forma de poster no XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais de 06 a 10 de novembro de 2022.

L. P. FONSECA, N. C. OLIVEIRA L. M. MARTINS, L. V A SCALVI, Deposition techniques of quinoline-derived organic thin films for coupling with tin dioxide aiming optoelectronic devices applications, trabalho apresentado na forma de poster no XXI B-MRS Meeting (SBPMat) de 01 a 05 de outubro de 2023.

Lista de publicações

L. P. Fonseca, L. M. A. Maruoka, L. V. A. Scalvi, Influência do tratamento térmico na corrente de fuga de ZrO_2 para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, Artigo completo publicado nos Anais 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2022, pag 1-6 Disponível em: <https://www.cbecimat.com.br/anais/home.html>, ref. Iik05- 008.

L. P. Fonseca, L. V. A. Scalvi, Zirconium oxide film deposition Properties to build transparente eletronic devices in conjunction with tin dioxide, artigo completo publicado na revista International Journal of Modern Physics B (DOI: 10.1142/S0217979222501351) em 01 de julho de 2022.

L. S. Oliveira, L. P. Fonseca, R. D. Souza, C. F. Bueno, L. M. Michelão, L. V. A. Scalvi, Deposition of hybrid structures of reduced graphene oxide and tin dioxide thin films, and persistent photoconductivity observation, artigo completo publicado na revista Current Applied Physics (<https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.06.005>) em 18 de junho de 2022.

Artigo submetido

L. P. Fonseca, N. C. OLIVEIRA, L. M. MICHELÃO, L. V A SCALVI, Thin film deposition of organic-inorganic quinoline-tin dioxide p-n junction for optoelectronic devices. Submetido dia 30 de janeiro de 2024 na revista Optical Materials: X.

Referências

ADAMOWICZ, B. et al. Response to oxygen and chemical properties of SnO₂ thin-film gas sensors. **Vacuum**, v. 82, n. 10, p. 966–970, 2008.

ALARCON, R. T. et al. Synthesis of luminescent polymers in the UV light region from dimethacrylate monomer using novel quinoline dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 19, p. 47461, 15 maio 2019.

ARICAN, D. et al. Electrochromism of electropolymerized cobaltphthalocyanine–quinoline hybrid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 132, p. 289–295, jan. 2015.

ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. [s.l.] Cengage Learning, 2023.

ASSUNÇÃO, F. C. R. Semicondutores orgânicos: proposta para uma estratégia brasileira. 2007.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Elements of physical chemistry**. [s.l.] Oxford University Press, 2005.

ATVARS, T. D.; MARTELLI, C. Espectroscopia de luminescência. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–9, 2002.

BELJONNE, D. et al. Optical signature of delocalized polarons in conjugated polymers. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 3, p. 229–234, 2001.

BOKOV, D. et al. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2021, p. 1–21, 24 dez. 2021.

CALLISTER, W. D. **Ciência dos materiais, uma introdução**. Editora LTC. 5ª edição. Rio de Janeiro/RJ, 2002.

CARDOSO, W. DA S.; LONGO, C.; DE PAOLI, M.-A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28, p. 345–349, 2005.

CASALI, R. A. et al. Ab initio and shell model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO₂ under pressure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 13, p. 135404, 2013.

COSTA, I. M. et al. Investigation on the optical and electrical properties of undoped and Sb-doped SnO₂ nanowires obtained by the VLS method. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 134, p. 114856, out. 2021.

CROFT, W. J. **Under the microscope: a brief history of microscopy**. [s.l.] World Scientific, 2006. v. 5

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction, Addison. Wesley Mass, p. 127–31, 1978.

DALAPATI, G. K. et al. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review. **Journal of materials chemistry A**, v. 9, n. 31, p. 16621–16684, 2021.

DE FREITAS BUENO, C.; DE ANDRADE SCALVI, L. V. Electron trapping in the photo-induced conductivity decay in GaAs/SnO₂ heterostructure. **Applied Physics A**, v. 124, n. 6, p. 457, jun. 2018.

DE MELLO, H. A.; DE BIASI, R. S. **Introdução a física dos semicondutores**. [s.l.] Edgar Blucher Ltda., 1975.

DE SOUSA CORREIA, E.; DE MELO DANTAS, J.; DE ANDRADE, J. E. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. **Scientia Plena**, v. 13, n. 1, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [s.l.] EdUPUCRS, 2007.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, p. 40, 2012.

DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. Polímeros semicondutores. **São Paulo: Editora Livraria da Física**, 2012.

DÍAZ-FLORES, L. L. et al. Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol–gel process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 7, p. 1037–1042, jul. 2003.

DING, K. et al. Study on the anatase to rutile phase transformation and controlled synthesis of rutile nanocrystals with the assistance of ionic liquid. **Langmuir**, v. 26, n. 12, p. 10294–10302, 2010.

DOS SANTOS, G. C. et al. Environmental effects in nitroquinoline derivatives solutions: Solvatochromism, acid-base effect and ion-sensor investigation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1235, p. 130260, jul. 2021.

DUMOUCHEL, S. et al. First cross-coupling reactions of arylmagnesates: a convenient access to heteroarylquinolines. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 19, p. 3877–3880, maio 2003.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles**. [s.l.: s.n.].

EL-GHAMAZ, N. A. et al. D.C. electrical conductivity and conduction mechanism of some azo sulfonyl quinoline ligands and uranyl complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 83, n. 1, p. 61–66, dez. 2011.

EL-GHAMAZ, N. A. et al. Optical and dielectrical properties of azo quinoline thin films. **Solid State Sciences**, v. 30, p. 44–54, 2014.

EPIFANI, M. et al. Sol-Gel Processing and Characterization of Pure and Metal-Doped SnO₂ Thin Films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 48–54, jan. 2001.

FLORIANO, E. A. Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes finos de SnO₂ com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO₂. 2012.

FLORIANO, E. A. et al. Decay of photo-induced conductivity in Sb-doped SnO₂ thin films, using monochromatic light of about bandgap energy. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 164–168, 2013.

FONSECA, L. P. et al. Enhancement of surface properties of sol gel tin dioxide thin films with addition of surfactant in the precursor solution. **Applied Physics A**, v. 127, n. 7, p. 503, 2021.

FOX, M. **Optical properties of solids**. [s.l.] American Association of Physics Teachers, 2002.

GAML, E. A. Spectroscopic studies on the influence of UV irradiation on linear and nonlinear optical properties of 8-hydroxy quinoline based azo dye. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p. 12959–12971, 2018.

GRAETSCH, H.; MOSSET, A.; GIES, H. XRD and ²⁹Si MAS-NMR study on some non-crystalline silica minerals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 119, n. 2, p. 173–180, 1990.

HAOUANO, D. et al. Effects of thermal treatment and layers' number on SnO₂ thin films properties prepared by sol-gel technique. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, p. 086422, 10 maio 2019.

HEDAYAT, N.; DU, Y.; ILKHANI, H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 1221–1239, set. 2017.

HEEGER, A. J. **Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials**. [s.l.] ACS Publications, 2001. v. 105p. 8475–8491

IKHMAYIES, S. J.; AHMAD-BITAR, R. N. An investigation of the bandgap and Urbach tail of vacuum-evaporated SnO₂ thin films. **Renewable Energy**, v. 49, p. 143–146, jan. 2013.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. **São Paulo: Giz Editorial**, 2005.

JEAN, J. H.; RING, T. A. Nucleation and growth of monosized titania powders from alcohol solution. **Langmuir**, v. 2, n. 2, p. 251–255, 1986.

JIANG, Z. X. et al. Effects of roughness on interfacial performances of silica glass and non-polar polyarylacetylene resin composites. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 24, p. 9357–9364, out. 2007.

JYOTI, M.; VIJAY, D.; RADHA, S. To study the role of temperature and sodium hydroxide concentration in the synthesis of zinc oxide nanoparticles. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 3, n. 11, p. 2250–3153, 2013.

KATZ, H. E.; HUANG, J. Thin-film organic electronic devices. **Annual Review of Materials Research**, v. 39, p. 71–92, 2009.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. [s.l.] John Wiley & sons, inc, 2005.

KOŚCIEN, E. et al. Optical poling of several halogen derivatives of pyrazoloquinoline. **Optics communications**, v. 242, n. 4–6, p. 401–409, 2004.

KOTOK, V. A. et al. Soft Electrochemical Etching of FTO-Coated Glass for Use in Ni(OH)₂-Based Electrochromic Devices. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 6, n. 12, p. P772–P777, 2017.

LACERDA JÚNIOR, V. et al. Reatividade em reações de Diels-Alder: uma prática computacional. **Química Nova**, v. 30, p. 727–730, 2007.

LAMY-MENDES, A.; SILVA, R. F.; DURÃES, L. Advances in carbon nanostructure–silica aerogel composites: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 4, p. 1340–1369, 2018.

LANDAU, L. D. Electron motion in crystal lattices. **Phys. Z. Sowjet.**, v. 3, p. 664, 1933.

LEE, S. Y. et al. Creation of a short-range ordered two-dimensional electron gas channel in Al₂O₃/In₂O₃ interfaces. **ACS nano**, v. 11, n. 6, p. 6040–6047, 2017.

LI, J. Z. et al. Persistent photoconductivity in a two-dimensional electron gas system formed by an AlGa_N/Ga_N heterostructure. **Journal of applied physics**, v. 82, n. 3, p. 1227–1230, 1997.

LUPAN, O. et al. Growth of tetragonal SnO₂ microcubes and their characterization. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 1, p. 152–155, 2008.

LUTTEROTTI, L. et al. **Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method**. Materials Science Forum. **Anais...Aedermannsdorf**, Switzerland: Trans Tech Publications, 1984-, 1998.

MAHMOUD, A. Z.; DARWISH, A. A. A.; QASHOU, S. I. Film thickness effects on nanorods organic films of azo quinoline derivatives for optical applications. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 29, n. 4, p. 402–409, ago. 2019.

MALVINO, A.; BATES, D. J. **Eletrônica: Diodos, Transistores e Amplificadores--Série Tekne**. [s.l.] AMGH Editora, 2011.

MARDARE, D. et al. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ rf sputtered thin films. **Applied Surface Science**, v. 156, n. 1–4, p. 200–206, 2000.

MARTINS, L. M. et al. Bronsted Acid Mediated Facile Greener Multicomponent Synthesis of 2,4-Diaryl-quinoline Derivatives in Water. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 1–9, 30 mar. 2022.

MEHTA, N. et al. Applicability of CBH model in the ac conduction study of glassy Se_{1-x}In_x alloys. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 7, n. 6, p. 2971, 2005.

MICHAEL, J. P. Indolizidine and quinolizidine alkaloids. **Natural Product Reports**, v. 19, n. 6, p. 719–741, 2002.

MORAIS, E. A. DE. Fotoluminescência e transporte elétrico em SNO IND. 2 dopado com os íons terras-raras ER POT. 3 e EU POT. 3. 2008.

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, jan. 2007.

MYERS, J. D.; XUE, J. Organic semiconductors and their applications in photovoltaic devices. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 1, p. 1–37, 2012.

NAGASHIMA, H. N. **Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em poliméricos condutivos**. Doutorado em Física Aplicada—São Carlos: Universidade de São Paulo, 20 mar. 2000.

NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. **Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2009.

NOGAMI, M.; ENOMOTO, T.; HAYAKAWA, T. Enhanced fluorescence of Eu³⁺ induced by energy transfer from nanosized SnO₂ crystals in glass. **Journal of Luminescence**, v. 97, n. 3–4, p. 147–152, jun. 2002.

OWENS, G. J. et al. Sol–gel based materials for biomedical applications. **Progress in materials science**, v. 77, p. 1–79, 2016.

PADDOCK, S. W.; FELLERS, T. J.; DAVIDSON, M. W. **Confocal microscopy**. [s.l.] Springer, 2014.

PANDEYA, S. N.; TYAGI, A. Synthetic approaches for quinoline and isoquinoline. **ChemInform**, v. 43, n. 3, p. no, 2012.

PAPADOPOULOS, N. D.; TSAKIRIDIS, P. E.; HRISTOFOROU, E. STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF UNDOPED SnO₂ FILMS DEVELOPED BY A LOW COST CVD TECHNIQUE WITH TWO DIFFERENT METHODS: COMPARATIVE STUDY. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, p. 2693–2706, 2005.

PAULSEN, B. D. et al. Organic mixed ionic–electronic conductors. **Nature materials**, v. 19, n. 1, p. 13–26, 2020.

PINEIZ, T. F. et al. Interface Formation and Electrical Transport in SnO₂:Eu³⁺/GaAs Heterojunction Deposited by Sol–Gel Dip-Coating and Resistive Evaporation. **Journal of Electronic Materials**, v. 39, n. 8, p. 1170–1176, ago. 2010.

PINEIZ, T. F. et al. Interface formation of nanostructured heterojunction SnO₂:Eu/GaAs and electronic transport properties. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 200–205, fev. 2013.

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.

RAUT, S. B.; DHOBLE, S. J.; PARK, K. Amino diphenyl quinoline: a promising blue emitting organic luminescent material. **Indian Journal of Physics**, v. 87, p. 19–23, 2013.

RAVARO, L. P.; DOS SANTOS, D. I.; SCALVI, L. V. A. Effect of pH of colloidal suspension on crystallization and activation energy of deep levels in SnO₂ thin films obtained via sol–gel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 9, p. 1312–1316, set. 2009.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

RIVERA, R.; TEIXEIRA, I. Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil. 2014.

ROJAS, J. A. et al. Optimization of Triton X-100 removal and ultrasound probe parameters in the preparation of multiwalled carbon nanotube buckypaper. **Materials & Design**, v. 166, p. 107612, mar. 2019.

SANTOS, G. C. D. et al. Facile Synthesis and Photophysical Characterization of New Quinoline Dyes. **Journal of Fluorescence**, v. 27, n. 1, p. 271–280, jan. 2017.

SCALVI, L. V.; 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.

SHAHAB, S. et al. A study of molecular structure, UV, IR, and ¹H NMR spectra of a new dichroic dye on the basis of quinoline derivative. **Journal of Molecular Structure**, v. 1088, p. 105–110, 2015a.

SHAHAB, S. et al. A study of molecular structure, UV, IR, and ¹H NMR spectra of a new dichroic dye on the basis of quinoline derivative. **Journal of Molecular Structure**, v. 1088, p. 105–110, 2015b.

SHAO, X. et al. A novel quinoline derivative containing a phenanthroimidazole moiety: Synthesis, physical properties and light-emitting diodes application. **Dyes and Pigments**, v. 188, p. 109198, abr. 2021.

SHARMA, A.; MEHTA, N. Study of dielectric relaxation and thermally activated a.c. conduction in lead containing topological glassy semiconductors. **RSC Advances**, v. 7, n. 31, p. 19085–19097, 2017.

SHINAR, J. **Organic Light-Emitting Devices: A Survey**. [s.l.] Springer, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de análisis instrumental**. [s.l.] McGraw-Hill Madrid, 2001. v. 5

SMILGIES, D.-M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. **Journal of applied crystallography**, v. 42, n. 6, p. 1030–1034, 2009.

SOITAH, T. N.; YANG, C.; SUN, L. Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO₂ fabricated by sol–gel dip coating technique. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 13, n. 3, p. 125–131, set. 2010.

SONG, E. et al. Stretchable and transparent organic semiconducting thin film with conjugated polymer nanowires embedded in an elastomeric matrix. **Advanced Electronic Materials**, v. 2, n. 1, p. 1500250, 2016.

SWART, J. W. Conceitos Básicos para Semicondutores. **UNICAMP. CAMPINAS**. www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap02.pdf, 2011.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. [s.l.] Wiley, 2006.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37–46, jan. 1968.

TSUDA, N. **Electronic conduction in oxides**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2000. v. 94

TULLY, J. C. Molecular dynamics with electronic transitions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 2, p. 1061–1071, 1990.

UVAROV, V.; POPOV, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials. **Materials characterization**, v. 58, n. 10, p. 883–891, 2007.

VIEZBICKE, B. D. et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. **physica status solidi (b)**, v. 252, n. 8, p. 1700–1710, 2015.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**, Ed. **Rio de Janeiro: Editora LTC**, 2002.

XIAO, W.-Z.; XIAO, G.; WANG, L.-L. A first-principles study of the SnO₂ monolayer with hexagonal structure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 17, 2016.

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

YANG, Y. et al. Bidirectional electroluminescence from p-SnO₂/i-MgZnO/n-ZnO heterojunction light-emitting diodes. **Journal of Luminescence**, v. 186, p. 223–228, 2017.

YU, J. et al. Atomic Force Microscopic Studies of Porous TiO₂ Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 229–240, 2002.

YU, L. **Solitons and polarons in conducting polymers**. [s.l.] World Scientific, 1988.

ZEYADA, H. M. et al. Effect of substitution group on dielectric properties of 4H-pyrano [3, 2-c] quinoline derivatives thin films. **Chinese Physics B**, v. 25, n. 7, p. 077701, 2016.

ZEYADA, H. M.; EL-NAHASS, M. M.; EL-SHABAAN, M. M. Photovoltaic properties of the 4H-pyrano [3, 2-c] quinoline derivatives and their applications in organic–inorganic photodiode fabrication. **Synthetic Metals**, v. 220, p. 102–113, 2016.

ZHOU, X. et al. Solution-processed Cu-doped SnO₂ as an effective electron transporting layer for High-Performance planar perovskite solar cells. **Applied Surface Science**, v. 584, p. 152651, maio 2022.

ZUO, C.; DING, L. Drop-casting to make efficient perovskite solar cells under high humidity. **Angewandte Chemie**, v. 133, n. 20, p. 11342–11346, 2021.