

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Roberto de Aguiar Ramos Júnior

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub> E DA  
HETEROESTRUTURA SnO<sub>2</sub>:4%Sb/TiO<sub>2</sub>**

**Bauru**

**2018**

Roberto de Aguiar Ramos Júnior

**INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub> E DA  
HETEROESTRUTURA SnO<sub>2</sub>:4%Sb/TiO<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada como requisito a  
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.

Bauru

2018

Ramos Júnior, Roberto de Aguiar.

Investigação das propriedades de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e da heteroestrutura  $\text{SnO}_2:\text{Sb}/\text{TiO}_2$  / Roberto de Aguiar Ramos Júnior, 2018  
85 f.

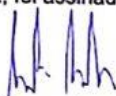
Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

1. Dióxido de Titânio. 2. Dióxido de Estanho. 3. Heteroestrutura 4. Caracterização elétrica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de ROBERTO DE AGUIAR RAMOS JÚNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

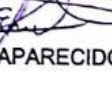
Aos 08 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) , reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / UNESP / Câmpus de Bauru, Prof. Dr. EMERSON APARECIDO FLORIANO do(a) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Avaré, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de ROBERTO DE AGUIAR RAMOS JÚNIOR, intitulada **Investigação de propriedades de filmes finos de  $TiO_2$  e da heteroestrutura  $SnO_2:Sb/TiO_2$** . Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI



Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO



Prof. Dr. EMERSON APARECIDO FLORIANO

Dedico este trabalho a Deus, meus pais Roberto de Aguiar Ramos e Maria Luiza dos Santos Ramos e a minha noiva Ana Carolina de Sousa, por todo apoio, compreensão, fé e auxílio que sempre me deram ao longo desta jornada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda capacidade que me deu para poder chegar até aqui.

Aos meus pais, e minha noiva por todo apoio nas horas mais difíceis e compreensão por toda falta de atenção que não dei a eles por motivos de estudo no período.

Ao Professor Luis Vicente de A. Scalvi pela orientação e auxílio na tomada e análise de dados.

A Miguel Henrique Borato pela parceria, a qual rendeu bons trabalhos e contribuiu muito para meu crescimento profissional.

A meus amigos Lucas, Diego e Marcel por todo apoio e amizade, os quais foram essenciais para o bom andamento do meu trabalho.

A todos os meus professores, pois me ajudaram a adquirir conhecimento, sem o qual, não teria chegado até aqui.

A meus companheiros de laboratório, pelo auxílio nas medidas e interpretação em alguns resultados.

Ao Professor Paulo Noronha, e a Luciana D. Trino por terem sido os primeiros responsáveis por mim nesta caminhada, e pelo apoio nas medidas de Microscopia confocal e síntese do sol-gel de  $\text{TiO}_2$ .

Aos Professores(a) Dayse Iara dos Santos, pela coordenação do difratômetro de raios-X e apoio nas medidas de TG/DTA; Carlos Frederico de O. Graeff e seus alunos, pelo apoio nas medidas de Impedância; José Humberto Dias da Silva, pelo apoio nas medidas de transmitância; Máximo Siu Li, pelas medidas de fotoluminescência.

*“Você sabe que não pode se divertir em um jogo a menos que conheça suas regras, da mesma forma, você não pode avaliar direito tudo o que o cerca até que tenha compreendido as leis da natureza. A física é um estudo dessas leis e lhe mostrará como tudo na natureza está maravilhosamente conectado.”*

*(Paul G. Hewitt)*

RAMOS JR., R. O. **Investigação de propriedades de filmes finos de TiO<sub>2</sub> e da Heteroestrutura SnO<sub>2</sub>:4%Sb/TiO<sub>2</sub>**. 2018. 88f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

## RESUMO

Este trabalho traz o estudo das propriedades óticas, elétricas e morfológicas do material TiO<sub>2</sub> de forma individual e acoplado com SnO<sub>2</sub> dopado com 4at%Sb, formando uma heteroestrutura. Tanto TiO<sub>2</sub> quanto a heteroestrutura foram trabalhados na forma de filmes finos depositados pelo método *sol-gel-dip-coating*, e, no caso do TiO<sub>2</sub> também foi relevante sua análise em forma de pós prensados (pastilhas). No que diz respeito ao SnO<sub>2</sub>:4%Sb, este trabalho traz uma revisão literária de suas principais propriedades, buscando apresentar um panorama geral, pois com isto pode-se entender melhor os fenômenos que ocorrem na heteroestrutura. Os resultados das pastilhas de TiO<sub>2</sub> indicam uma transição parcial de fase anatase/rutilo para tratamentos térmicos entre 500°C e 1000°C, confirmadas pela fotoluminescência, que apresentou bandas relacionadas a fase anatase ou rutilo, dependendo do processamento utilizado. Filmes de TiO<sub>2</sub> mostraram boa foto sensibilidade, com a corrente elétrica respondendo imediatamente à excitação independente da energia, além de um rápido decaimento com relação ao valor excitado. Fora isto, medidas de decaimento da corrente foto induzida, realizadas em atmosfera de O<sub>2</sub>, indicaram que o decaimento se torna ainda mais rápido na presença do gás, estando associado ao aprisionamento de portadores de carga pelas moléculas adsorvidas na amostra, além da recombinação dos pares elétron-buraco. Com relação à heteroestrutura, quando a condução ocorre preferencialmente no TiO<sub>2</sub>, a amostra apresenta resultados muito similares às dos filmes de TiO<sub>2</sub>, tendo uma rápida resposta à excitação com fonte de luz acima do *bandgap* do TiO<sub>2</sub> e um rápido retorno para seu estado de equilíbrio, no escuro. Entretanto, em atmosfera gasosa, o decaimento se torna muito mais rápido, o que também está associado ao aprisionamento de portadores pelas moléculas adsorvidas de gás. Porém, o aumento na taxa com que isto acontece, está relacionado à formação da heteroestrutura e às compensações de carga na interface, que podem ocorrer quando a excitação utiliza comprimento de onda adequado. A configuração lado a lado da heteroestrutura mostrou emissão Poole – Frenkel para tensões maiores que 40V, e quando irradiada com luz que simula o espectro solar apresentou uma região de resistência negativa para algumas potências de excitação que pode estar ligada ao aprisionamento de elétrons na interface. Desta forma, este trabalho visa trazer uma contribuição importante à compreensão do mecanismo de transporte elétrico dos materiais estudados. Por fim, pode-se dizer que os materiais aqui estudados podem ser aplicados como sensores de gás ou dispositivos retificadores/amplificadores desde que seja escolhida a melhor configuração para a aplicação desejada.

Palavras-chave: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, heteroestrutura, fotoluminescência, caracterização elétrica.

RAMOS JR., R. O. **Investigation of properties of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:4%Sb/TiO<sub>2</sub> heterostructures.** 2018. 88f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

### ABSTRACT

This work presents a study of the optical, electrical and morphological characterization of TiO<sub>2</sub> thin films, deposited individually or coupled with SnO<sub>2</sub> doped with 4at%Sb, forming a heterostructure. Both sort of samples, TiO<sub>2</sub> and the heterostructure were studied in thin film form, deposited by sol-gel-dip-coating, and, in the case of TiO<sub>2</sub>, it was relevant the analysis of samples also in the form of pellets form (pressed powders). With regards to SnO<sub>2</sub>:4%Sb, this work brings a literary revision of its principal properties, trying to present a general overview, for the better understanding of the phenomena that occur in the heterostructure. The results of TiO<sub>2</sub> pellets indicates a partial anatase/rutile phase transition to thermal annealing between 500 and 1000°C, confirmed by the photoluminescence that presented bands related to anatase or rutile, depending the utilized processing. TiO<sub>2</sub> films showed fair photo-sensibility, with immediate response on the electric current to light excitation, independent on the utilized energy, along with fast decay in relation to the excited value. Moreover, photo-induced current decay measurements, performed in O<sub>2</sub> atmosphere, indicated that the decay becomes faster in gas presence, being associated to charge carriers trapping by the adsorbed molecules on sample, besides the electron-hole recombination. Concerning the heterostructure, when the conduction occurs preferentially in TiO<sub>2</sub> layer, the sample shows very similar results to the TiO<sub>2</sub> films, with a fast response to light excitation above the TiO<sub>2</sub> bandgap and fast return to the equilibrium state, in dark. However, in gas atmosphere, the decay becomes much faster, which is also associated to the carriers trapping by the gas adsorbed molecules. Nevertheless, the rate increase in this phenomenon is related to the heterostructure formation and the charge compensations at the interface, which may occur when appropriate wavelength is used for excitation. The side by side heterostructure sample showed a Poole – Frenkel emission to bias higher than 40V, and presented a negative resistance region to some irradiation power when illuminated with solar light that can be associated to electrons trapping at the interface. In summary, this work aims to bring a contribution related to the electric transport mechanism of the studied materials. The materials investigated here may be applied in gas sensors or rectifiers/amplifiers devices, according the sample configuration.

Keywords: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, heterostructure, photoluminescence, electrical characterization.

## Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Representação esquemática da estrutura eletrônica do TiO<sub>2</sub> estequiométrico e não-estequiométrico. (a) TiO<sub>2</sub> estequiométrico, com os níveis 2p do oxigênio preenchidos pelos elétrons dos níveis 3d-4s do titânio; (b) não-estequiométrico: surgem vacâncias de oxigênio, assim os elétrons pertencentes a vacância, que preenchem o nível 2p, retornam aos níveis 3d-4s do Ti aumentando a concentração de elétrons livres na banda de condução.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2 – Representação das estruturas mais comuns do dióxido de titânio; anatase, rutilo e bruquita. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3 – Diagrama possíveis emissões PL e causas associadas a cada emissão. Em preto emissões associadas a fase anatase e em vermelho emissões associadas a fase rutilo. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 4– (a) diagrama de bandas dos materiais, a esquerda do SnO<sub>2</sub> e a direita do TiO<sub>2</sub>; (b) diagrama de bandas dos materiais juntos, a barreira de potencial tende a aparecer do lado do TiO<sub>2</sub> por conta da transmissão de elétrons que há do SnO<sub>2</sub> para ele.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 5 - Esquema da transferência de elétrons de TiO<sub>2</sub> para o SnO<sub>2</sub> quando a amostra é iluminada com uma energia entre o bandgap do TiO<sub>2</sub> e do SnO<sub>2</sub>. As ligações incompletas na superfície do TiO<sub>2</sub> facilitam a adsorção de gases. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 6– esquema de deposição pelo método sol-gel-dip-coating, mostrando as principais etapas do método.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 7 - Prensa hidráulica e forma utilizada para formação das pastilhas.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 8 - Esquema da câmara de evaporação, mostrando os principais componentes do sistema.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 9 - Representação das amostras com contatos depositados, no qual o material pode ser TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> ou a heteroestrutura SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 10- Esquema mostrando as condições de interferência para ocorrência da difração. À esquerda, interferência construtiva (ondas em fase), à direita interferência destrutiva (ondas fora de fase).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 11 - Esquema da interação um feixe de luz de intensidade I<sub>0</sub> com o material. O esquema mostra os feixes refletidos por ambas as interfaces, o feixe transmitido, e em tracejado uma representação da parcela do feixe que seria absorvido na interação. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 12 - Montagem do sistema mostrando os principais componentes para as medidas de fotoluminescência. ....</i>	<i>42</i>

<i>Figura 13- Principais componentes do sistema montado para medidas em atmosferas gasosas (a) criostato e medidor de vácuo; (b) válvula de admissão dos gases; (c) cilindros dos gases que podem ser utilizados; (d) manômetros para regulagem da pressão e fluxo de entrada dos gases .....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 14 – a) DRX das pastilhas de TiO<sub>2</sub>. Os picos principais das amostras P1 a P4 são mostrados. As amostras P1 e P4 têm fase rutilo (catalogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 89-4920), mas alguns picos relacionados a anatase (*) ainda aparecem no difratograma de P1. Amostras P2 e P3 têm fase anatase (catalogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 78-2486), mas também mostrando picos relacionados a fase rutilo (#). b) diagrama de fases TiO<sub>2</sub> mostrando as transições anatase – rutilo e anatase-TiO<sub>2</sub> II.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 15 - TG/DTA dos pós de TiO<sub>2</sub> antes de qualquer tratamento térmico. Este pó se tornou a amostra P4 após o tratamento completo, como descrito na tabela 1. ....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 16 – PL das amostras P1 a P4. As curvas são normalizadas com relação a intensidade.. .....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 17–(a) DRX da amostra VT. As linhas vermelhas são referentes ao padrão da fase anatase (catálogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 978-2486). (b) DRX da amostra QT, as linhas vermelhas são referentes ao padrão da fase rutilo (catálogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 89-4920). ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 18 – (a) Estimativa do bandgap da amostra VT (anatase), obtida dos dados de absorvância. Detalhe: transmitância da amostra VT; (b) estimativa do gap da amostra QT. Detalhe: transmitância da amostra QT.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 19 – Decaimento da corrente fotoinduzida na amostra VT com potencial fixado em 20V e excitação com diferentes fontes de luz por 5 minutos. Uma resposta alta é obtida, aumentando rapidamente a condutividade da amostra. Detalhe: IxV da amostra a temperatura ambiente. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 20 - Medida de IxV em filme fino de TiO<sub>2</sub> feitas em vácuo e 1 atm de O<sub>2</sub>. O aumento da resistividade foi de apenas 4% com a adição do gás. Detalhe: variação da resistência com a adição de gás, os valores negativos indicam diminuição na resistência e os positivos indicam aumento. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 21 – Decaimento normalizado da corrente fotoinduzida com LED InGaN em amostra de TiO<sub>2</sub> sob vácuo e atmosfera de O<sub>2</sub>. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 22 - configurações trabalhadas nas heteroestruturas. (a) condução preferencial na camada de TiO<sub>2</sub>, em (b) condução de um material para outro através da interface.....</i>	<i>61</i>

<i>Figura 23 – DRX amostra ST1, mostrando os principais picos de difração de TiO<sub>2</sub> e de SnO<sub>2</sub>.</i>	62
<i>Figura 24 – Absorbância da amostra ST1. Detalhe transmitância da mesma amostra.</i>	63
<i>Figura 25–(a) Corrente x Tensão para a amostra ST1 em diferentes temperaturas. Detalhe Corrente x Tensão para as temperaturas de 180 e 120 K para melhor visualização; (b) resistência x temperatura da amostra calculada a partir dos dados de (a). (A linha ligando os pontos foi colocada apenas para auxiliar na visualização.)</i>	64
<i>Figura 26 – RxT da amostra ST1. Detalhe: curva de Arrhenius relacionada a essa medida, utilizada para cálculo da energia de ativação do nível mais profundo</i>	65
<i>Figura 27–(a) Corrente x Tensão no escuro e com excitação do laser He-Cd a 180 K para a amostra SnO<sub>2</sub>:4%atSb/TiO<sub>2</sub> Detalhe: IxV no escuro para melhor visualização. (b) Corrente x Tensão no escuro e com excitação do laser He-Cd para temperatura de 240K</i>	66
<i>Figura 28 - Decaimento da corrente foto induzida a diferentes temperaturas</i>	67
<i>Figura 29 - (a) Decaimento da corrente foto induzida em diferentes atmosferas; (b) decaimento em atmosfera de O<sub>2</sub> com intervalos de tempos menores entre cada medida, para melhor visualização da região com decaimento mais abrupto.</i>	68
<i>Figura 30- a) transmitância da camada de SnO<sub>2</sub>:Sb sobre substrato de vidro; b) gráfico de Tauc para estimativa do bandgap da camada de SnO<sub>2</sub>:Sb, o valor obtido está destacado na figura; c) transmitância da camada de TiO<sub>2</sub> sobre substrato de vidro; d) gráfico de Tauc para estimativa do bandgap da camada de TiO<sub>2</sub>, o valor obtido está destacado na figura</i>	69
<i>Figura 31–(a) difratograma do SnO<sub>2</sub>:Sb que apresentou estrutura rutilo; (b) difratograma do TiO<sub>2</sub> que apresentou estrutura anatase.</i>	71
<i>Figura 32–(a) topografia da amostra, mostrando a região de interface entre os filmes de TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>:Sb, (b) rugosidade média da amostra na mesma região.</i>	72
<i>Figura 33 - EDS mostrando os contrastes dos átomos presentes na região interfacial da amostra (a) Sn; (b) Ti; (c) O (d) mix de todos os contrastes</i>	73
<i>Figura 34 - corrente x tensão da amostra ST2 como função da foto excitação de uma fonte que simula a luz solar com diferentes potências. A amostra apresentou comportamento retificador, com uma região de resistência negativa para algumas potências de irradiação.</i>	75

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Tratamento térmico das amostras antes e depois do pastilhamento, como uma função da temperatura e do tempo .....</i>	<i>49</i>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

## Lista de Abreviações e Símbolos

- A → área da seção transversal a condução  
B → largura do pico de difração a meia altura  
d → distância interplanar do material  
ddp → diferença de potencial  
DFT → teoria funcional de densidade  
DRX → difração de raios-X  
DTA → análise diferencial térmica  
E<sub>a</sub> → energia de ativação  
E<sub>cap</sub> → energia de captura  
EDS → espectroscopia de energia dispersiva de raios-X  
EXAFS → estrutura fina pela absorção de raios-X  
hν → energia do fóton  
I → intensidade do feixe após passar pelo material  
I<sub>0</sub> → intensidade do feixe incidente  
I<sub>A</sub> → intensidade do feixe absorvida  
I<sub>r</sub> → intensidade do feixe refletida na interface meio/material  
I<sub>r</sub>' → intensidade do feixe refletida na interface material/meio  
IV → infravermelho  
K → constante de proporcionalidade dependente da geometria da amostra  
k → constante de Boltzman  
L → distância entre os contatos  
LED → light emittion diode (diodo emissor de luz)  
MEV → microscopia eletrônica de varredura  
n → múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação  
PL → fotoluminescência  
q → módulo da carga do elétron  
R → resistência da amostra  
T → temperatura  
TG → análise termogravimétrica  
TT → tratamento térmico  
UV → ultravioleta  
V → tensão aplicada

XANES → absorção de raios-X próximo a borda fundamental

$y$  → número inteiro definido pela transição eletrônica do material

$\alpha$  → absorbância da amostra

$\lambda$  → comprimento de onda

$\theta$  → ângulo de Bragg

$\nu$  → frequência da radiação

$\varphi$  → barreira dos contornos de grão

$\tau$  → tamanho dos cristalitos

$\rho$  → resistividade elétrica

## SUMÁRIO

<b>Motivação</b> .....	15
<b>1 – Introdução</b> .....	18
<b>1.1 – Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	18
<b>1.2 – Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>)</b> .....	22
1.2.1 – Aspectos gerais da dopagem de SnO <sub>2</sub> com Sb .....	23
1.2.2 – Propriedades de SnO <sub>2</sub> :4%Sb .....	23
<b>1.3 – Considerações sobre heteroestruturas</b> .....	26
1.3.1 – Heteroestrutura SnO <sub>2</sub> :4%Sb/TiO <sub>2</sub> .....	26
<b>2 – Metodologia</b> .....	29
<b>2.1 – Limpeza dos substratos</b> .....	29
<b>2.2 – Obtenção das amostras</b> .....	29
2.2.1 – Obtenção do <i>sol-gel</i> de TiO <sub>2</sub> .....	31
2.2.2 – Obtenção do <i>sol-gel</i> de SnO <sub>2</sub> :4%Sb .....	32
2.2.3 – Deposição dos filmes finos .....	33
2.2.4 – Deposição dos contatos metálicos para medidas elétricas .....	33
<b>2.3 – Técnicas de caracterização</b> .....	35
2.3.1 – Difração de raios-X (DRX) .....	35
2.3.2 – Espectroscopia na região do UV-IV próximo .....	38
2.3.3 – Fotoluminescência (PL) .....	40
2.3.4 – Microscopia Confocal de Varredura a Laser .....	42
2.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura .....	43
2.3.6 – Caracterização Elétrica .....	44
2.3.7 – Análise Termogravimétrica e Análise Diferencial Térmica (TG/DTA) .....	45
2.3.8 – Caracterização elétrica em diferentes atmosferas .....	46
<b>3 – Resultados</b> .....	48
<b>3.1 – Dióxido de Titânio</b> .....	48
3.1.1 Pastilhas (pós) .....	48
3.1.2. Filmes Finos .....	54
<b>3.2 – Heteroestrutura SnO<sub>2</sub>:4%Sb/TiO<sub>2</sub></b> .....	60
3.2.1 – Propriedades da configuração ST1 .....	61
3.2.2 – Propriedades configuração ST2 .....	69
<b>Conclusões</b> .....	76
<b>Produção Científica Durante o Período</b> .....	78
<b>Referências</b> .....	79

## Motivação

Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vem sendo amplamente estudado nos últimos anos por conta de sua estabilidade química, baixo custo, ser não tóxico (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004) além de suas propriedades para aplicações tecnológicas, sendo bons exemplos dessas aplicações: células solares (KAY; GRAETZEL, 1993), sensores de gás (ZENG; LIU; WANG, 2012), membranas de purificação de água (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008), membranas ante-reflexivas (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004), *gate* em MOSFETS (LI et al., 2000), dentre outras (GARZELLA et al., 2000).

Uma das coisas que tornam o  $\text{TiO}_2$  atrativo do ponto de vista tecnológico é sua grande atividade fotocatalítica, que é atribuída à alta taxa de recombinação elétrons-buraco, ainda que este óxido possua alta resistividade (TANG et al., 1994). As três estruturas mais comuns nas quais  $\text{TiO}_2$  pode se cristalizar são anatase, rutilo e bruquita, embora outras fases possam aparecer em altas pressões, como por exemplo a badelita (estrutura monoclínica), a columbita (similar a estrutura  $\alpha$  do  $\text{PbO}_2$ ) e a fluorita (DEWHURST; LOWTHER, 1996). Das três mais comuns, a anatase geralmente é obtida quando os filmes são formados em baixas temperaturas, enquanto que a fase rutilo ocorre em temperaturas de tratamento mais elevadas. Além disso, a estrutura rutilo pode ser obtida a partir de tratamento térmico das outras duas estruturas (SATOH; NAKASHIMA; YAMAMOTO, 2013). Apesar da dificuldade de se obter a fase bruquita (LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012), ela pode ser obtida por reações hidrotermais com NaOH em titânia amorfa (REYES-CORONADO et al., 2008). De modo geral, as propriedades de  $\text{TiO}_2$  dependem do tipo de estrutura cristalina, do tamanho dos cristalitos e também dos métodos de síntese e processamento do material. A transição eletrônica entre bandas de energia é do tipo direta para  $\text{TiO}_2$  com estrutura rutilo (BELTRÁN et al., 2008) e indireta para  $\text{TiO}_2$  de estrutura anatase (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

$\text{SnO}_2$  é atrativo do ponto de vista tecnológico graças as estruturas eletrônicas do cristal e da superfície em conjunto com suas propriedades óticas e estruturais (RAI; SENGUTTUVAN; LAKSHMIKUMAR, 2006). As aplicações do  $\text{SnO}_2$  incluem: células solares (WANG; ROGACH, 2013), dispositivos óptico-eletrônicos (DA SILVA CARDOSO; LONGO; DE PAOLI, 2005), sensores para detecção de gases (WATSON; IHOKURA; COLES, 1993).

Apesar da aplicabilidade de SnO<sub>2</sub> extrínseco, tornou-se interessante adicionar dopantes em sua rede para proporcionar uma alteração em suas propriedades, influenciando sua condutividade (dependendo da natureza do dopante), a absorção de luz, o tamanho de seus cristalitos, e a emissão de luz, como é o caso da dopagem com terras raras (MORAIS et al., 2008; MACHADO; RAVARO et al., 2010; SCALVI; BUENO, 2017). A dopagem de SnO<sub>2</sub> com íons pentavalentes Sb<sup>5+</sup> promovem um aumento na condutividade elétrica, substituindo Sn<sup>4+</sup> na matriz do SnO<sub>2</sub> (KIM et al., 2001). Por conta disso, a dopagem com íons Sb<sup>5+</sup> aumenta a quantidade de portadores livres no SnO<sub>2</sub> chegando a ordem de 10<sup>20</sup> portadores/cm<sup>3</sup> (GERALDO et al., 2006). A resistividade do material cai cerca de 100 vezes com o aumento da dopagem, o que não chega a ser significativo, pois apesar da alta dopagem, a mobilidade nesses materiais é baixa, devido à grande quantidade de cristalitos, concomitante com as barreiras de potencial entre grãos. Ainda assim, a dopagem com Sb<sup>5+</sup> causa um ligeiro aumento da mobilidade dos elétrons nos filmes, o que está relacionado à diminuição da barreira potencial nos contornos de grão, causada pela interação do dopante com as vacâncias de oxigênio (GERALDO et al., 2007).

Ambos os materiais investigados neste trabalho possuem algumas aplicações em comum, como células solares (GRATZEL, 2001) e sensores de gás (NISAR et al., 2013). Graças a diferença entre as magnitudes dos *bandgaps* de SnO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub>, o valor da função trabalho do SnO<sub>2</sub> e a grande afinidade eletrônica do TiO<sub>2</sub> as heteroestruturas formadas entre esses dois semicondutores são muito atraentes para aplicações tecnológicas, pois com a formação da heteroestrutura ocorre a transferência de elétrons do SnO<sub>2</sub> para o TiO<sub>2</sub> (FLORIANO, 2012), deixando ligações incompletas na superfície do TiO<sub>2</sub> que podem adsorver moléculas de gás. Também, a heteroestrutura formada por estes materiais proporciona uma melhora da atividade fotocatalítica sendo que o mecanismo de fotocatalise advém dos portadores fotoinduzidos gerados no TiO<sub>2</sub> (KANAI et al., 2004).

Ainda com relação à detecção de gases, foi observado que essa heteroestrutura pode apresentar uma melhora na detecção de oxigênio, desde que depositado sobre o substrato correto (SiO<sub>2</sub> de acordo com os autores) e com a razão entre as espessuras sendo alta (LEE; HWANG, 2006). Além disso, o processo de transferência de cargas do TiO<sub>2</sub> para o SnO<sub>2</sub>, pode auxiliar o processo de adsorção de oxigênio, pois desde que o TiO<sub>2</sub> esteja exposto ao gás e o dispositivo seja irradiado com o comprimento de onda adequado (abaixo do *bandgap* do SnO<sub>2</sub> e acima do gap do TiO<sub>2</sub>) mais ligações incompletas surgirão na superfície do TiO<sub>2</sub>, o que proporcionará maior facilidade na adsorção de moléculas de O<sub>2</sub> (FLORIANO et al., 2014).

Neste contexto, este trabalho busca revisar as propriedades de SnO<sub>2</sub> dopado com Sb<sup>5+</sup> através de uma revisão bibliográfica, considerando que muito sobre este material, depositado individualmente, já foi feito em nosso grupo de pesquisa (FLORIANO et al., 2013; FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009, 2014, GERALDO et al., 2006, 2007, 2010); promover deposição de filmes de TiO<sub>2</sub> e caracterização de suas propriedades, principalmente investigação do transporte elétrico. O trabalho visa também combinar estes materiais na forma de uma heteroestrutura de filmes finos, com o intuito de se estudar o efeito da junção na condução elétrica, além da sensibilidade e foto-sensibilidade a gases, buscando contribuir com uma melhoria na eficiência de dispositivos sensores.

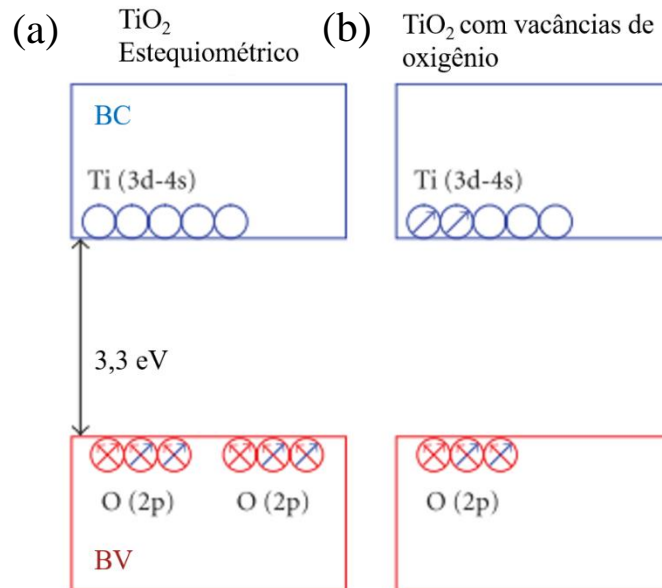
## 1 – Introdução

### 1.1 – Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) é um material semicondutor óxido que possui uma energia de *bandgap* larga, da ordem de 3,3 eV (HANAOR; SORRELL, 2011; PARK; KIM, 2005). Sua característica semicondutora vem de sua composição não estequiométrica TiO<sub>2-x</sub> e existência de íons Ti<sup>3+</sup> intersticiais na rede (KALYANASUNDARAM, 2010, p. 47). As vacâncias de oxigênio induzem o aumento de elétrons livres, pois a banda de valência é principalmente composta pelo orbital 2p do oxigênio e a banda de condução é composta principalmente pelos níveis 3d e 4s do titânio (NIE et al., 2009). Como oxigênio possui 6 elétrons de valência e o titânio 4, cada molécula de TiO<sub>2</sub> possui dois orbitais 2p do oxigênio preenchidos pelos quatro elétrons de valência do titânio (pertencentes aos níveis 3d e 4s) (NIE et al., 2009). Quando um átomo de oxigênio é removido os orbitais 2p do oxigênio são removidos, mas apenas 4 elétrons são retirados, com isso, os dois elétrons remanescentes migram para o orbital 3d do titânio, aumentando a densidade de portadores na banda de condução (NIE et al., 2009) a Figura 1 mostra um diagrama simplificado deste mecanismo. Em conjunto com este mecanismo os íons intersticiais Ti<sup>3+</sup> presentes na rede se comportam como impurezas doadoras, o que leva o TiO<sub>2</sub> a apresentar condutividade do tipo n. As propriedades elétricas como a resistividade, mudam consideravelmente devido a oxidações ou reduções térmicas de íons de oxigênio no filme, o que mostra que a concentração de cargas elétricas no filme fino depende da não estequiometria (TANG et al., 1994).

Como já mencionado, TiO<sub>2</sub> pode ser encontrado comumente em três estruturas cristalinas, sendo elas anatase, rutilo e bruquita (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004), a Figura 1 mostra uma representação de cada uma dessas estruturas. Propriedades como a transição eletrônica dependem de sua estrutura, podendo, ser indireta (anatase e bruquita) ou direta (rutilo) (MIKAMI et al., 2000; PARK; KIM, 2005). A obtenção dessas estruturas, geralmente está relacionada ao tratamento térmico utilizado (HANAOR; SORRELL, 2011). A energia livre de Gibbs no *bulk* da fase rutilo é menor que a da fase anatase, entretanto, a energia livre de Gibbs na superfície da fase rutilo é maior que a da fase anatase, então, a nucleação do TiO<sub>2</sub> se inicia na fase anatase a baixas temperaturas (DING et al., 2010),(CHOUDHURY; CHOUDHURY, 2013).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura eletrônica do  $\text{TiO}_2$  estequiométrico e não-estequiométrico. (a)  $\text{TiO}_2$  estequiométrico, com os níveis 2p do oxigênio preenchidos pelos elétrons dos níveis 3d-4s do titânio; (b) não-estequiométrico: surgem vacâncias de oxigênio, assim os elétrons do Ti que preenchiam o nível 2p do O, retornam aos níveis 3d-4s do Ti aumentando a concentração de elétrons livres na banda de condução.



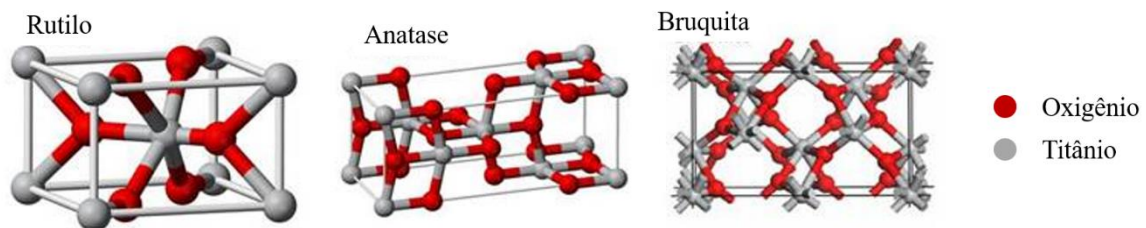
Fonte: Adaptado de (NIE et al., 2009)

Como já mencionado,  $\text{TiO}_2$  pode ser encontrado comumente em três estruturas cristalinas, sendo elas anatase, rutilo e bruquita (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004), a Figura 2 mostra uma representação de cada uma dessas estruturas. Propriedades como a transição eletrônica dependem de sua estrutura, podendo, ser indireta (anatase e bruquita) ou direta (rutilo) (MIKAMI et al., 2000; PARK; KIM, 2005). A obtenção dessas estruturas, geralmente está relacionada ao tratamento térmico utilizado (HANAOR; SORRELL, 2011). A energia livre de Gibbs no *bulk* da fase rutilo é menor que a da fase anatase, entretanto, a energia livre de Gibbs na superfície da fase rutilo é maior que a da fase anatase, então, a nucleação do  $\text{TiO}_2$  se inicia na fase anatase a baixas temperaturas (DING et al., 2010),(CHOUDHURY; CHOUDHURY, 2013).

A fase rutilo também pode ser obtida por intermédio do tratamento térmico da fase anatase, sendo reportada na literatura transições graduais anatase/rutilo desde um tratamento térmico de  $550^\circ\text{C}$  da fase anatase (SATO; NAKASHIMA; YAMAMOTO, 2013; SU; HONG; TSENG, 2004; SUN et al., 2002). Porém, a transição de fases depende de outros fatores como:

pH do *sol-gel*, energia da superfície, rota sintética (KANDIEL et al., 2013), e impurezas dopantes (HANAOR; SORRELL, 2011).

Figura 2 – Representação das estruturas mais comuns do dióxido de titânio; anatase, rutilo e bruquita.

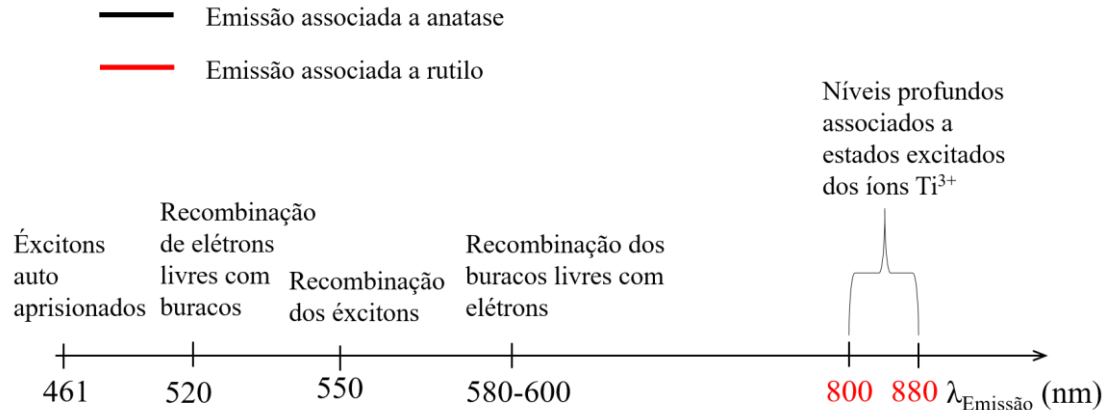


Fonte: Adaptado de (PaveMaintenance)

Nasr e colaboradores (2015) estudaram a fotoluminescência (PL) de nanofibras de  $\text{TiO}_2$ , tanto predominantemente na fase anatase quanto na fase rutilo. Encontraram para a fase anatase três bandas características de emissão, centradas em 461 nm, 520 nm e 580 nm. As bandas de emissão da fase anatase são devidas a 2 tipos de defeitos: vacâncias de oxigênio (armadilha de buracos) e armadilhas de elétrons, que podem ser principalmente devido ao estado de oxidação  $\text{Ti}^{3+}$  do titânio, que normalmente num sítio substitucional possui estado de oxidação  $\text{Ti}^{4+}$ . Além disso, o íon  $\text{Ti}^{3+}$  pode também ocupar sítios intersticiais, ou estar localizado em pontos descoordenados, ou seja, fora dos pontos da rede em que deveriam se localizar (no caso da estrutura rutilo 0,0,0 e  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ , por exemplo), devido as vacâncias de oxigênio, (KNORR; MERCADO; MCHALE, 2008; NASR et al., 2015). A emissão devido a vacâncias de oxigênio é verde azulada em comparação a emissão devido ao aprisionamento de elétrons (NASR et al., 2015). Esta banda emitida em 520 nm observada pelos autores, é associado por Mercado e colaboradores (MERCADO et al., 2011) à recombinação dos elétrons livres com os buracos aprisionados e a emissão no vermelho (580-600 nm) como uma recombinação dos buracos livres com os elétrons aprisionados. A emissão abaixo da energia de *bandgap* do  $\text{TiO}_2$  foi associada por Tang e colaboradores (TANG et al., 1994) com a diminuição da energia total dos éxcitons (que, de modo simples, pode ser definido como uma quase partícula formada por um elétron e um buraco ligados através da interação Coulombiana) através do relaxamento da rede. Já a emissão da fase rutilo, na região do infravermelho (800-880 nm) foi associada aos níveis mais profundos relacionados a estados excitados dos íons  $\text{Ti}^{3+}$  (NASR et al., 2015;

WANG et al., 2010). A Figura 3 traz um diagrama simples, mostrando as possíveis emissões para cada fase e os comprimentos de onda relacionados.

Figura 3 – Diagrama possíveis emissões PL e causas associadas a cada emissão. Em preto emissões associadas a fase anatase e em vermelho emissões associadas a fase rutilo.



Fonte: do autor.

$TiO_2$  pode ser sintetizado por vários métodos, incluindo processos de fase líquida, que possuem a vantagem do controle da estequiometria, produzindo materiais homogêneos. Em meio a estes métodos, o método sol-gel vem sendo amplamente utilizado por conta de providenciar um nível apropriado de pureza e alta flexibilidade quanto à introdução de dopantes (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Duas formas de processo sol-gel são conhecidas: a rota alcóxida e a rota não-alcóxida. A rota não alcóxida utiliza sais inorgânicos (como nitratos, cloretos, acetatos, carbonatos, acetilacetatos, etc..) (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; SIVAKUMAR et al., 2002), que requerem um adicional para remover os ânions inorgânicos, enquanto a rota alcóxida (a mais utilizada) usa metais alcóxidos como precursores (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; WATSON et al., 2003). Em geral, este último método, envolve a formação de precipitados sol ou gel pela hidrólise e condensação de alcóxidos de titânio (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).  $TiO_2$  também é frequentemente depositado por deposição de vapor químico (CVD) (GUO et al., 2013), *spray pyrolysis* (SPD) (OKUYA; NAKADE; KANEKO, 2002), *sputtering* (SELMAN; HASSAN; HUSHAM, 2014) e *dip-coating* (SONAWANE; HEGDE; DONGARE, 2003) (utilizado neste trabalho). Mais recentemente,  $TiO_2$  foi produzido na forma de nanotubos (CHO et al., 2015), sendo reportado também o crescimento de filmes de nanotubos ordenados, por anodização (MOR et al., 2005),

que permite o aumento da mobilidade eletrônica por ser um arranjo altamente ordenado (MOR et al., 2006).

Este material é amplamente investigado devido à grande gama de aplicações que possui, como células solares (KAY; GRAETZEL, 1993), sensores de gás (ZENG; LIU; WANG, 2012), purificação de água (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008), dentre outras (GARZELLA et al., 2000).

## 1.2 – Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>)

Dióxido de Estanho(SnO<sub>2</sub>) também é um semicondutor óxido com *bandgap* largo, que varia entre 3,5 e 4,0 eV (RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998; TERRIER; CHATELON; ROGER, 1997). Essa variação no valor do *bandgap* está relacionada com a técnica utilizada na produção do filme ou com o método utilizado na avaliação; por exemplo: JACQUEMIN, ALIBERT E MURCIA (1972) calcularam experimentalmente o *bandgap* do SnO<sub>2</sub> através do espectro de eletrotransmissão de monocristais de SnO<sub>2</sub> e encontraram o valor de 3,93 eV, enquanto SANON, RUP E MANSNIGH (1991) calcularam através da absorção ótica de filmes finos de SnO<sub>2</sub> e obtiveram o valor de 4,0 eV, este fato se deve a estrutura de bandas complexa que este material possui (CHIODINI et al., 2002). Cálculos teóricos feitos por FLORIANO, SCALVI e SAMBRANO (2014) através da Teoria do funcional híbrido (DFT) indicaram transição direta, com valor de 3,55 eV para o SnO<sub>2</sub>; BERGER, REINING e SOTTILE (2009) calcularam a estrutura de bandas pelo método *ab initio sum-over-states* que expressa a energia total da rede em termos de duas funções de Green as quais contém informações sobre a propagação dos elétrons ou buracos no sistema, encontrando o valor de 3,8 eV. A característica semicondutora do SnO<sub>2</sub> de tipo n se dá devido à presença de vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho que são originários de seu processamento (RAI; SENGUTTUVAN; LAKSHMIKUMAR, 2006), sendo estes defeitos doadores. Devido à sua estrutura de bandas complexa, a transição eletrônica do SnO<sub>2</sub> não é bem definida, sendo que vários trabalhos indicam transição direta (LUO et al., 2006; WANG et al., 2014) e outros transição indireta (GU et al., 2000; MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990). SnO<sub>2</sub> geralmente se cristaliza na estrutura rutilo (CASALI et al., 2013).

Possui alta transparência na região do UV-visível (em torno de 90%) (GUTIÉRREZ-BÁEZ et al., 2004; TERRIER; CHATELON; ROGER, 1997) e de modo geral, quando forma

um filme fino, apresenta condutividade elétrica razoável. Por conta de suas características, possui uma grande gama de aplicações como: sensores de gás, células solares (WANG; ROGACH, 2013; WEI et al., 2015), transistores de efeito de campo, *displays* (WANG et al., 2014), dentre outros.

### 1.2.1 – Aspectos gerais da dopagem de SnO<sub>2</sub> com Sb

O processo de dopagem em um semicondutor é utilizado para alterar suas propriedades elétricas através da adição de impurezas, que podem ser de dois tipos: doadoras ou aceitadoras (SZE, 1998). Quando a impureza é do tipo doadora, o semicondutor se torna do tipo n, e o mecanismo de condutividade se dá através de portadores negativos (geralmente elétrons), pois na substituição do átomo da matriz por um átomo doador, os elétrons em excesso ficam fracamente ligados e podem ser facilmente ionizados, contribuindo para a condução. Quando a impureza é do tipo aceitadora, o semicondutor é chamado de tipo p e neste caso o mecanismo de condução é através de portadores positivos (geralmente buracos).

A dopagem com impurezas doadoras, como íons Sb<sup>5+</sup> na rede do SnO<sub>2</sub> (que foram utilizados neste trabalho) promovem um aumento na condutividade elétrica do material, pois os átomos de Sb<sup>5+</sup> substituem os átomos de Sn<sup>4+</sup>, aumentando a densidade eletrônica na banda de condução. De acordo com a literatura, esta dopagem em pequenas porcentagens causa uma diminuição significativa na resistividade do SnO<sub>2</sub> (DAWAR; JOSHI, 1984; GERALDO et al., 2006)

### 1.2.2 – Propriedades de SnO<sub>2</sub>:4%Sb

A dopagem com íons Sb<sup>5+</sup> no SnO<sub>2</sub> além de alterar as propriedades elétricas como já discutido, produz uma alteração nas propriedades ópticas e estruturais da matriz. Geraldo e colaboradores (2006) utilizaram transmissão óptica no alcance do UV-IR próximo (800-2000 nm) com o intuito de calcular a concentração de portadores livres de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:4%Sb através da teoria de Drude. Chegaram à conclusão que os filmes finos possuíam um valor da

ordem de  $10^{20}$  portadores/cm<sup>3</sup>. Entretanto, apesar desse grande número de portadores livres, notaram que a resistividade do material continuou bastante alta, e atribuíram esses resultados ao espalhamento de elétrons através dos contornos de grão, como consequência do tamanho médio dos cristalitos ser muito pequeno (calculado através de dados de DRX - equação de Scherrer)(CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012; SHACKELFORD, 2008).

Em outro trabalho, Geraldo e colaboradores (2007) investigaram as propriedades eletrônicas e estruturais de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:4%Sb com diferentes porcentagens de Sb<sup>5+</sup> depositados via *dip-coating*. Eles observaram que o aumento da porcentagem de Sb implica em uma redução da resistividade, embora este efeito seja observado até um valor máximo da porcentagem de dopante, em torno de 10%. Os autores atribuíram a este resultado três possibilidades: 1) o dopante não está sendo completamente incorporado na amostra, 2) a dopagem está acontecendo parcialmente no estado Sb<sup>3+</sup>, causando compensações de carga, 3) estes filmes contêm baixa mobilidade eletrônica.

Com o intuito de investigar melhor este resultado, os autores fizeram medidas de XANES (absorção de raios-X próximo a borda fundamental) em filmes de SnO<sub>2</sub> com diferentes porcentagens de Sb e as compararam com compostos a base de Sb. A análise desses dados indicou que o pico de maior absorbância dos filmes corresponde ao pico de maior absorbância do FeSbO<sub>4</sub>, no qual o estado de oxidação é Sb<sup>5+</sup>, o que aponta que o estado de oxidação nos filmes foi majoritariamente Sb<sup>5+</sup> (GERALDO et al., 2007). Neste mesmo trabalho, medidas de EXAFS (estrutura fina pela absorção de raios-X estendidos) apontaram que os átomos de antimônio assumem sítios substitucionais localizados nos contornos de grão, os quais podem influenciar a barreira de potencial entre os grãos, ou seja, no contorno de grão. De forma geral, foi concluído que o aumento da porcentagem de antimônio nos filmes aumenta sua condutividade, apesar de aumentar também a quantidade de vacâncias de oxigênio e diminuir o tamanho dos cristalitos, o que reduz a mobilidade dos portadores (pois com isto, o espalhamento de portadores nos contornos de grão aumenta).

Floriano e colaboradores (2014) estudaram a influência da incorporação de Sb<sup>5+</sup> na matriz do SnO<sub>2</sub> aplicando o método computacional Teoria Funcional de Densidade (DFT) utilizando o método do funcional híbrido que é uma técnica *ab initio* (Hartree-Fock e DFT) utilizando o programa Crystal 01, com a função LCAO utilizada para o tratamento de sistemas periódicos. A função LCAO neste caso, leva em conta cada orbital cristalino como uma combinação linear das Funções de Bloch. De acordo com esses cálculos, a incorporação de Sb<sup>5+</sup> em sítios substitucionais de Sn<sup>4+</sup> causa um estreitamento das bandas, (o valor calculado do *bandgap* para SnO<sub>2</sub> sem dopante foi de 3,5 eV, com 4%at de Sb foi de 2,8 eV e para 8%at Sb

foi 2,7 eV). Além disso, a adição de  $\text{Sb}^{5+}$  como dopante causa um deslocamento do nível de Fermi para dentro da banda de condução, sendo este resultado explicado pela degenerescência nos níveis de energia causada pela grande porcentagem de dopante utilizada.

Em outro trabalho Floriano e colaboradores (2013) investigaram a influência da temperatura da amostra no decaimento da corrente fotoinduzida em filmes de  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$  com fontes de excitação abaixo e acima do *bandgap* (2,8eV e 4,8eV respectivamente) do material. Diferente de resultados observados para dopagem com Er e Eu, onde o aumento da temperatura determina aumento da taxa de captura de portadores, a dopagem com Sb torna o decaimento mais lento com o aumento da temperatura, independente da fonte utilizada na excitação, indicando que este é um comportamento particular da dopagem com Sb. Além da dependência do decaimento com a temperatura, os autores também observaram uma dependência da fonte utilizada na excitação pois a uma mesma temperatura, o decaimento devido a excitação com energia 4,8 eV é mais lento que o decaimento devido a excitação com energia 2,8 eV. Os autores atribuem este comportamento a uma mistura de dois mecanismos: processos de captura devido a defeitos termicamente ativados concomitante com a variação da mobilidade como função do tempo e temperatura.

Floriano (2012) estudou propriedades óticas, elétricas e morfológicas de filmes finos de  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$  para uma porcentagem de dopante de 4%, como a usada neste trabalho. Ele observou que o pico de difração mais intenso para filmes tratados a  $500^\circ\text{C}/1\text{h}$  (bastante similar ao tratamento térmico utilizado neste trabalho) é o referente a direção (101) da fase rutilo, similar ao padrão ICDD-PDS # 41-1445 e o tamanho médio dos cristalitos é de aproximadamente 4 nm. A transmitância dos filmes na região do visível, apesar da adição do dopante, é bastante alta cerca de 80% na região do visível, e o *bandgap* estimado, considerando-se transição direta foi de 4,1 eV.

De modo geral, pode-se concluir que a dopagem com Sb altera as propriedades dos filmes, melhorando sua condutividade, aumentando um pouco sua absorção de luz, porém diminuindo o tamanho de seus cristalitos. Pode-se dizer que a dopagem com Sb privilegia as propriedades que visam aplicações eletro-ópticas do  $\text{SnO}_2$ .

### 1.3 –Considerações sobre heteroestruturas

Heteroestruturas semicondutoras são formadas unindo-se dois semicondutores de composição química diferentes em uma interface, através de métodos de crescimento de materiais. Do ponto de vista de ciência dos materiais, essas junções são interessantes, pois permitem a obtenção de novas propriedades, além de proporcionar otimizações em algumas propriedades que não poderiam ser obtidas nos materiais utilizados de formas independentes. Como os *bandgaps* geralmente são diferentes, é importante escolher bem os materiais para o desenvolvimento de heteroestruturas visando aplicações optoeletrônicas (SMITH, 1995).

A junção de dois materiais semicondutores causa uma descontinuidade nos perfis das bandas de valência e condução, por conta da condição de equilíbrio (igualdade dos níveis de Fermi dos dois materiais). Desta forma, os elétrons dos materiais tendem a migrar de um material para o outro, este efeito produz um encurvamento das bandas nas regiões interfaciais (MACHADO, 2016).

Essa descontinuidade pode levar ao aparecimento de uma barreira de potencial na banda de condução por conta da diferença nas afinidades eletrônicas dos materiais (MILNES; FEUCHT, 1972; OLDHAM; MILNES, 1963). Também, na presença de estados interfaciais que capturam elétrons, uma região de depleção pode aparecer próxima a interface, e a barreira energética pode ser consideravelmente maior (MILNES; FEUCHT, 1972). Usualmente os estados interfaciais são localizados e, portanto, apenas a carga líquida desses estados vai causar efeitos no diagrama de bandas. Entretanto, pode ser que estes defeitos interfaciais criem dois conjuntos de estados localizados, um em cada material.

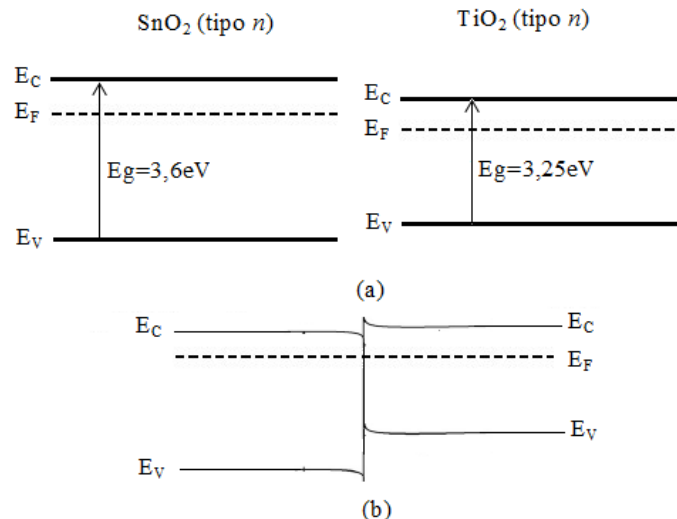
#### 1.3.1 – Heteroestrutura SnO<sub>2</sub>:4%Sb/TiO<sub>2</sub>

Quando unidos na forma de uma heteroestrutura, a diferença entre os *bandgaps* do TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, a alta afinidade eletrônica do TiO<sub>2</sub> e o valor da afinidade eletrônica do SnO<sub>2</sub> causam a transferência de cargas do SnO<sub>2</sub> para o TiO<sub>2</sub> (FLORIANO, 2012). Como consequência da migração de elétrons de um material para o outro e da condição de equilíbrio, que é a igualdade do nível de Fermi, um encurvamento nas bandas tende a aparecer. Este efeito é mostrado no diagrama simplificado de bandas de ambos os materiais (Figura 4) e da heteroestrutura, onde a

Figura 4(a) mostra as bandas dos materiais separados enquanto a Figura 4(b) mostra o perfil das bandas dos materiais unidos.

A pequena diferença entre os parâmetros estruturais (desde que ambos estejam cristalizados na estrutura rutilo), privilegia a formação da heteroestrutura, pois desfavorece as tensões interfaciais mecânicas, que por sua vez auxilia em uma interface mais livre de defeitos. De acordo com Beltrán e colaboradores (2008), a diferença entre os parâmetros **a** e **c** é de 2,6% e 5,4% respectivamente.

Figura 4– (a) diagrama de bandas dos materiais, a esquerda do  $\text{SnO}_2$  e a direita do  $\text{TiO}_2$ ; (b) diagrama de bandas dos materiais juntos, a barreira de potencial tende a aparecer do lado do  $\text{TiO}_2$  por conta da transmissão de elétrons que há do  $\text{SnO}_2$  para ele



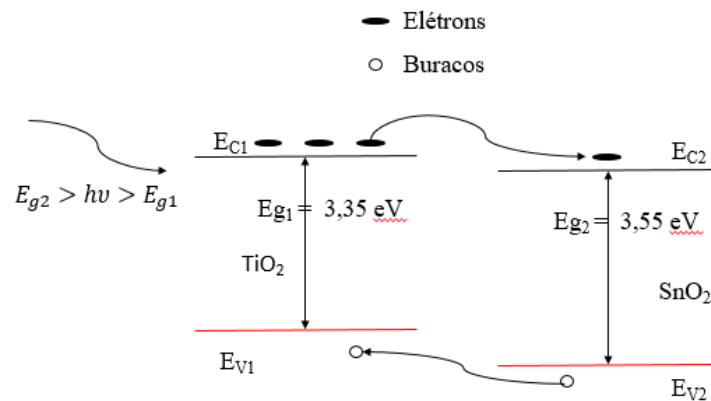
Fonte: Adaptado de (LEE; HWANG, 2006)

As propriedades de sensibilidade de gás oxigênio desta heteroestrutura foram investigadas por Lee e Hwang (2006). Segundo eles, a heteroestrutura apresenta uma melhora na sensibilidade de detecção, se comparada aos materiais separados, atribuindo o resultado a transferência de elétrons opticamente excitados do  $\text{TiO}_2$  para o  $\text{SnO}_2$ , pois esta transferência permite o aumento de centros de adsorção na superfície da heteroestrutura, o que resulta no aumento da taxa de adsorção dos espécimes de oxigênio. Este efeito se dá, de acordo com Floriano e colaboradores (2014), pois quando  $\text{TiO}_2$  fica na camada superficial da heteroestrutura e a amostra é excitada com uma energia maior que o *bandgap* do  $\text{TiO}_2$  e menor que o *bandgap* do  $\text{SnO}_2$ , ocorre a transferência de elétrons do  $\text{TiO}_2$  para o  $\text{SnO}_2$ , que deixam um grande número de ligações incompletas na superfície do  $\text{TiO}_2$ , facilitando a adsorção de

gases, melhorando assim a eficiência do sensor de gás. A Figura 5 mostra um diagrama esquemático deste mecanismo.

Estes exemplos mostram que esta heteroestrutura é atrativa tecnologicamente, pois propicia uma melhora nas propriedades elétricas e de sensoriamento de gases quando comparada a estas mesmas propriedades dos semicondutores isolados. Para se conseguir uma melhora ainda maior nesses processos é essencial aprimorar o entendimento da região interfacial dessas amostras e também dos mecanismos envolvidos na melhora das propriedades desses materiais quando unidos. Com este intuito, este trabalho traz alguns resultados e discussões que visam criar subsídios para a aplicação desta heteroestrutura.

*Figura 5 - Esquema da transferência de elétrons de  $\text{TiO}_2$  para o  $\text{SnO}_2$  quando a amostra é iluminada com uma energia entre o bandgap do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{SnO}_2$ . As ligações incompletas na superfície do  $\text{TiO}_2$  facilitam a adsorção de gases.*



Fonte: adaptado de (FLORIANO et al., 2014)

## 2 – Metodologia

Nesta seção são descritos os métodos utilizados para limpeza dos substratos, obtenção dos sol-géis, deposição das amostras por *dip-coating* e dos contatos metálicos por evaporação resistiva, além de dados sobre os equipamentos utilizados nas caracterizações dos materiais, e uma breve descrição das técnicas utilizadas para caracterização dos mesmos.

### 2.1 – Limpeza dos substratos

A limpeza dos substratos é necessária para retirar qualquer impureza que possa estar presente nos mesmos e conseqüentemente ir para os filmes. Neste trabalho, os substratos (vidro soda-lime e quartzo) foram limpos ficando por 30 minutos em solução piranha na proporção de 70:30 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por segurança, a solução foi feita em água gelada, pois é um processo exotérmico que libera muito calor. Após serem retirados da solução piranha, os substratos foram colocados em um béquer com água deionizada e postos no ultra-som por 20 minutos. Este processo se repetiu com acetona, mas por um tempo de 10 minutos. Ambos os processos são necessários para retirar os resquícios da solução que podem ficar presentes no substrato. Assim que esta última parte do processo foi finalizada, os substratos foram secados com um soprador serigráfico para evitar a formação de manchas.

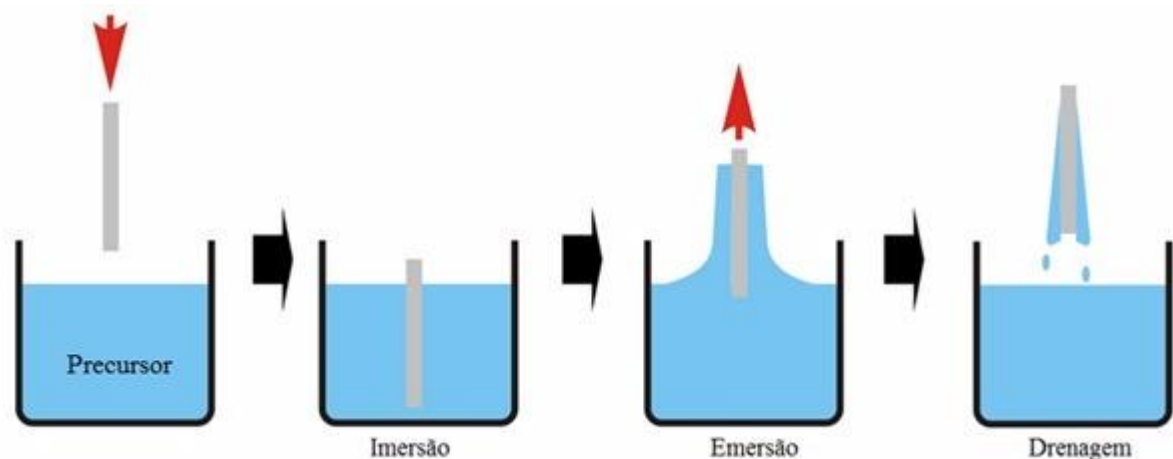
### 2.2 – Obtenção das amostras

Ambos os materiais foram depositados pela técnica *sol-gel-dip-coating*, que é um processo que vem sendo utilizado como método de preparo para diversos materiais. O nome *sol-gel-dip-coating* é dado quando se obtém um material pela rota *sol-gel* e utiliza-se do método *dip-coating* (molhamento) para depositá-lo sobre uma superfície (substrato). O método *sol-gel* possui as vantagens de permitir a síntese de materiais de alta pureza em temperaturas pouco acima da temperatura ambiente, obter materiais para aplicações ópticas com alta qualidade e índice de refração adequado por conta da homogeneidade, além de um baixo custo quando

comparado a outras técnicas de deposição (NASSAR et al., 2003). O método *dip-coating* tem como vantagens: sua simplicidade e fazer os filmes se “prenderem” mais facilmente ao substrato (SONAWANE; HEGDE; DONGARE, 2003).

O processo *sol-gel-dip-coating* consiste em prender o substrato verticalmente para que o mergulho (*dip*) possa ser feito. Então, o substrato é mergulhado na solução com velocidade ajustada, que é um dos fatores responsáveis pela espessura final dos filmes. No segundo passo o substrato passa por um processo de drenagem, onde fica preso no porta-substrato para que haja escoamento dos excessos de solução. No terceiro e último passo, o substrato que já tem a solução aderida, passa por um tratamento térmico de dez minutos para calcinação, a Figura 5 mostra um esquema do processo de deposição. Este processo é repetido até que se tenha a quantidade de camadas desejada.

Figura 6– esquema de deposição pelo método *sol-gel-dip-coating*, mostrando as principais etapas do método



Fonte: Adaptado de (BRINKER, C. J.; SCHERER, 1990).

Os fatores que influenciam no resultado final do filme (espessura, homogeneidade, etc) são: velocidade de deposição, viscosidade da solução e o número de camadas depositadas. A deposição dos filmes pela técnica *sol-gel-dip-coating* foi feita em substratos de vidro soda lime (lâminas de microscópio) ou quartzo, a uma velocidade de imersão/emersão de 10 cm/min.. Os tratamentos térmicos utilizados nas amostras serão mostrados adiante.

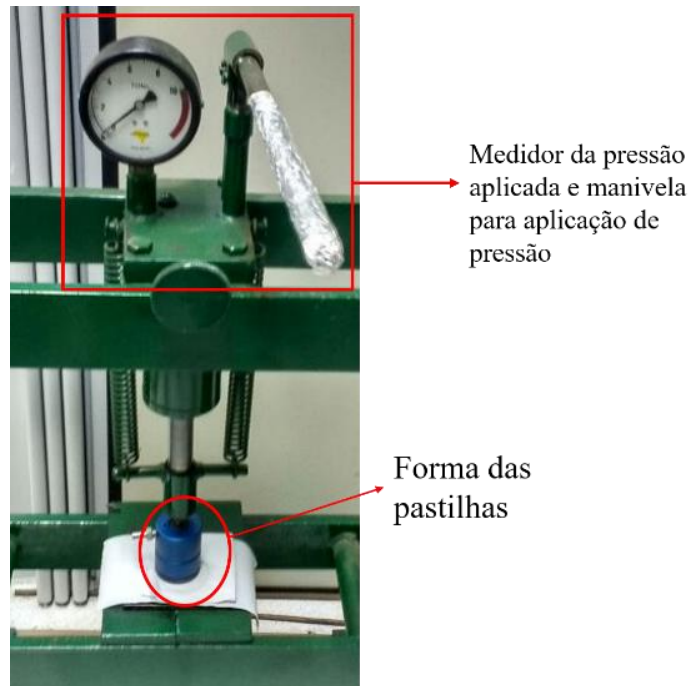
As próximas subseções mostram como foram obtidas as soluções precursoras tanto de  $\text{TiO}_2$  quanto  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ .

### 2.2.1 – Obtenção do *sol-gel* de TiO<sub>2</sub>

A obtenção da solução de dióxido de titânio se deu através das reações de hidrólise e condensação do alcóxido isopropóxido de titânio (IV), 99% de pureza, utilizando uma alta razão molar água-alcóxido (200:1), isopropanol como co-solvente, HNO<sub>3</sub> como catalisador e Triton X-100 como surfactante. O uso de isopropanol como co-solvente é importante pois facilita a dissolução o alcóxido isopropóxido titânio IV que é extremamente insolúvel em água. A obtenção do sol-gel com estes produtos deu-se em 5 passos: 1° foi feita uma solução de 185 ml de água deionizada com 57 ml de isopropanol e 2,6 ml de ácido nítrico; 2° foi adicionado 15 ml gota a gota de isopropóxido de titânio IV na solução; 3° a solução foi aquecida a 85°C por 4 horas sob agitação; 4° a solução foi mantida em agitação em uma temperatura de 100°C, até que o volume da solução atingir 50 ml; foi adicionado o surfactante Triton X-100 e a solução foi deixada em agitação por mais 30 minutos (RAMOS JR et al., 2017; TRINO, 2014).

Também foram preparadas pastilhas de TiO<sub>2</sub> para investigação de algumas propriedades do material. Para isto, a solução produzida anteriormente foi aquecida a 95°C por 2 horas para que ocorresse a evaporação do dispersante (RAMOS JR et al., 2017). Quando todo dispersante foi eliminado, observou-se a formação de cristais, os quais foram passados para um pistilo e prensados, de forma que os cristais fossem triturados e assim houvesse a formação dos pós, que por sua vez, foram colocados em um molde e pastilhados em uma prensa hidráulica, a uma pressão de 0,7 GPa por 15 minutos, este processo é mostrado na Figura 6.

*Figura 7 - Prensa hidráulica e forma utilizada para formação das pastilhas*



Fonte: do autor

### 2.2.2 – Obtenção do sol-gel de SnO<sub>2</sub>:4%Sb

A solução de SnO<sub>2</sub>:4%Sb utilizada foi produzida via processo sol-gel através de dissolução de tetracloreto de estanho penta hidratado (SnCl<sub>4.5</sub>H<sub>2</sub>O), 98% de pureza, em água destilada. Para a dopagem com Sb, foi adicionada à solução, fluoreto de antimônio (SbF<sub>3</sub>) previamente dissolvido em HCl. O processo de hidrólise de Sn<sup>4+</sup> e Sb<sup>3+</sup> foi iniciado pela adição de NH<sub>4</sub>OH sob agitação magnética até atingir pH 11. O precipitado encontrado foi submetido à diálise em água destilada por 10 dias, para eliminação de íons Cl<sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, e por conta desta diálise, o pH da solução baixa para 7. Então, o sol de SnO<sub>2</sub>:4%Sb foi aquecido sob agitação magnética a 100°C para eliminação de 70% do volume de água (dispersante) (FLORIANO et al., 2010; GERALDO et al., 2007).

O sal SbF<sub>3</sub> fornece íons Sb<sup>3+</sup> que possuem fortes tendências de serem oxidados durante o tratamento térmico, formando espécies de Sb<sup>5+</sup>, com uma proporção de aproximadamente 7,5 íons Sb<sup>3+</sup> para cada 100 íons Sb<sup>5+</sup> (GERALDO et al., 2010). Como foi observado um aumento na condutividade elétrica do material para a porcentagem de 4%Sb, concluiu-se que a dopagem realizada é efetivamente do tipo-n (GERALDO et al., 2006).

### 2.2.3 – Deposição dos filmes finos

Os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  foram depositados por *dip-coating* sobre substrato de vidro soda-lime e quartzo. Os filmes foram crescidos em 4 camadas, com tratamento para calcinação entre as camadas de  $80^\circ\text{C}/10$  min, este tratamento foi utilizado, pois para tratamentos acima desta temperatura os filmes esfarelavam após o tratamento térmico final. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados em quartzo (QT) receberam tratamento térmico final de  $1000^\circ\text{C}$  por 2h, a fim de garantir a formação da fase rutilo, e os filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre vidro soda lime (VT) receberam tratamento térmico final de  $500^\circ\text{C}$ , a fim de garantir a formação de fase predominantemente anatase.

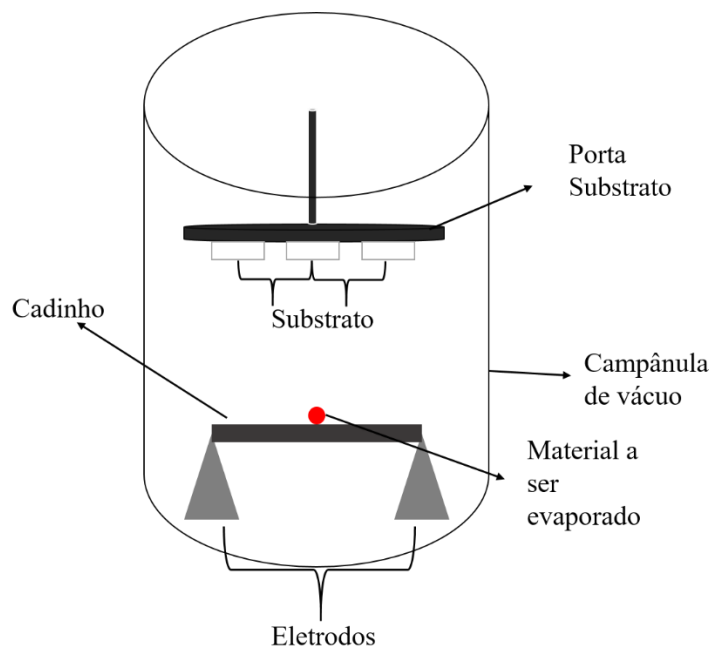
As heteroestruturas foram depositadas em duas configurações, que serão mostradas na sessão 3.2 (Figura 21) no caso da amostra onde um filme foi depositado sobre o outro, o filme de  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$  compreende a deposição de 10 camadas e o de  $\text{TiO}_2$  4 camadas. O tratamento entre camadas dos filmes foi de  $400^\circ\text{C}/10$  min para o  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  e  $150^\circ\text{C}/10$  min para o  $\text{TiO}_2$ , também utilizado para que o filme não esfarelasse, o tratamento final foi de  $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ . b) no caso da configuração lado a lado também foi depositada com 10 camadas de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  e 4 de  $\text{TiO}_2$ . Durante a deposição do  $\text{SnO}_2:4\text{at}\%\text{Sb}$  colocou-se *kapton* na região onde a interface seria formada, na tentativa de formar uma interface bem definida. O uso de *kapton* tape durante a deposição do  $\text{TiO}_2$  não foi possível, pois poderia degradar de alguma forma a superfície do filme de  $\text{SnO}_2$  já formado. O tratamento entre camadas dos filmes foi de  $400^\circ\text{C}/10$  min para o  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  e  $150^\circ\text{C}/10$  min para o  $\text{TiO}_2$ , o tratamento final foi de  $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

### 2.2.4 – Deposição dos contatos metálicos para medidas elétricas

Para medidas elétricas serem possíveis, foram evaporados contatos metálicos na superfície dos filmes finos, ou na superfície do substrato/filme no caso dos dispositivos sanduíches (contato/semicondutor/contato). Essas deposições foram feitas através de evaporação resistiva. Esta técnica consiste na evaporação de um material por aquecimento, para

isso, o material (no caso deste trabalho, metais) é colocado em um cadinho metálico (neste trabalho foi utilizado Tungstênio) pelo qual passam correntes de até 7 A. A dissipação de calor pelo efeito Joule faz o cadinho ser aquecido, e conseqüentemente o material. As amostras que vão ter contatos evaporados são presas em um disco que é rotacionado durante a evaporação, para garantir homogeneidade nos contatos de todas as amostras. A Figura 8 mostra um esquema da câmara de evaporação.

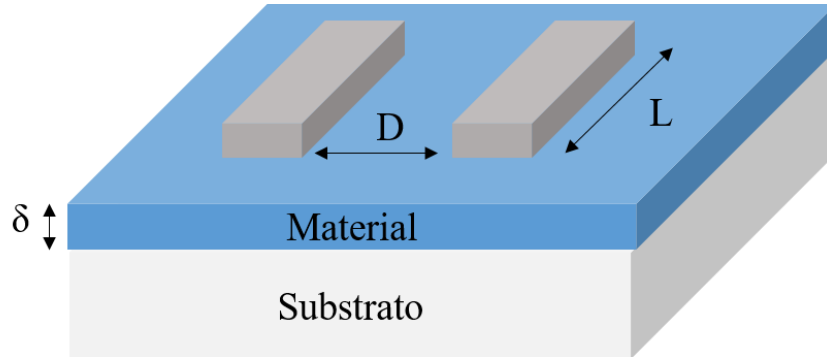
*Figura 8 - Esquema da câmara de evaporação, mostrando os principais componentes do sistema*



FONTE: Do autor.

Para dar forma ao contato metálico foram utilizadas máscaras de sombra que permitem a padronização em todos os filmes, ou seja, o mesmo formato e a mesma distância entre os contatos. A Figura 9 mostra a arquitetura dos contatos nas amostras, as dimensões onde os valores serão dados conforme sua utilização.

Figura 9 - Representação das amostras com contatos depositados, no qual o material pode ser  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  ou a heteroestrutura  $SnO_2/TiO_2$ . Onde  $D$  é a distância entre os contatos,  $L$  a largura dos contatos e  $\delta$  a altura do filme depositado.



FONTE: Elaborado pelo autor

## 2.3 – Técnicas de caracterização

### 2.3.1 – Difração de raios-X (DRX)

A produção de raios X acontece no alvo de um tubo de raios X, que usa alta voltagem para acelerar os elétrons ejetados de um cátodo aquecido até uma alta velocidade. Estes elétrons são freados quando atingem um alvo metálico (ânodo) e na frenagem produzem os raios X (WHAITES, 2002).

Difração é a interação de ondas com a matéria<sup>1</sup> e ocorre pela passagem da onda eletromagnética através de orifícios (fendas) de mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Observou-se então, que para feixes de raios X incidindo em cristais, um padrão de difração aparece. Segundo a lei de Bragg (MAGALHÃES; PEREIRA; XIMENES, 2007) esse fenômeno ocorre, pois, as ondas eletromagnéticas incidentes em um sólido cristalino têm parte de seu feixe alcançando vários planos atômicos adjacentes do cristal. Todas as ondas são refletidas com o mesmo ângulo que o de incidência, com cada plano refletindo uma parte da radiação (uma parte é espalhada). Como o comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos raios X é da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos dos cristais as condições para difração

<sup>1</sup> A difração também pode acontecer com partículas, desde que o comprimento de onda da partícula seja da mesma ordem de grandeza da fenda.

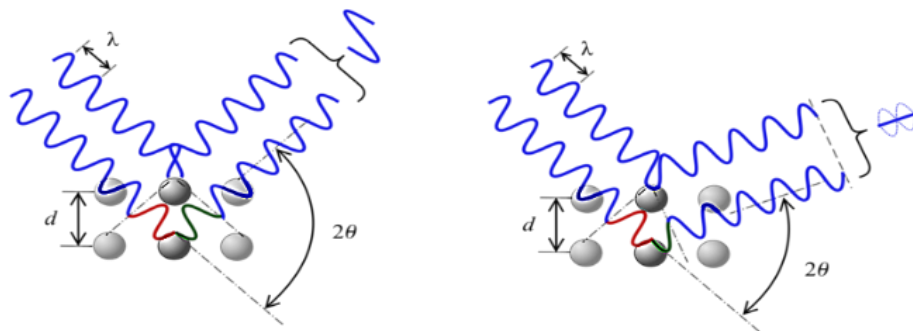
acontecer são satisfeitas. Os feixes difratados são formados por reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos, que causam interferência construtiva e/ou destrutiva graças à diferença de caminho que cada feixe percorre. Isso é mostrado esquematicamente na Figura 10. Assim, a partir do estudo dos padrões de difração criados por cada material, pode-se obter importantes informações a respeito de sua estrutura.

Com o uso da lei de Bragg (Equação 1), e fixando-se o comprimento de onda ( $\lambda$ ) do feixe incidente, o espaçamento entre os planos ( $d$ ) pode ser determinado e assim sendo, pode-se calcular os planos que causam a difração (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012; SHACKELFORD, 2008).

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

Outro resultado importante que pode ser obtido através da difração de raios X é a estimativa do tamanho médio dos cristalitos. A equação para este cálculo foi proposta por Scherrer em 1918. Esta equação simples de cristalito está relacionada com a largura do pico no difratograma (KOCH et al., 2007) e pode ser usada desde que as dimensões dos cristalitos sejam de até  $0,1\mu\text{m}$  (CULLITY; STOCK, 2001).

*Figura 10- Esquema mostrando as condições de interferência para ocorrência da difração. À esquerda, interferência construtiva (ondas em fase), à direita interferência destrutiva (ondas fora de fase).*



FONTE: Adaptado de: (OPENEI)

Para este cálculo, são necessários: a posição central do pico de intensidade (ângulo  $2\theta$ ) e a largura meia altura do mesmo. Aplicando estes valores na equação de Scherrer (equação 2), o valor do tamanho do cristalito referente ao pico de intensidade é obtido.

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

Onde  $\tau$  é o tamanho do cristalito na direção medida (em nm); o valor 0,9 é uma constante dependente do formato do grão, considerado aqui com formato esférico, e também considera o fator de alargamento do sensor do equipamento; B é largura do pico de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (também em radianos). Vale frisar que os cálculos efetuados através da equação de Scherrer correspondem apenas a uma estimativa dos tamanhos dos cristalitos, ou seja, um valor médio aproximado.

Essas informações advindas da técnica de difração de raios X permitem obter informações cruciais sobre a estrutura cristalina do material (CULLITY; STOCK, 2001). Dessa forma, esta técnica contribuiu muito para o desenvolvimento da física do estado sólido, atuando como importante fonte de informação sobre aspectos estruturais de materiais cristalinos, desde sua descoberta em 1912 (KITTEL, 2006).

Neste trabalho, as medidas de DRX foram feitas em um difratômetro Rigaku D-Max – 2100/PC equipado com uma fonte de radiação de Cu ( $K\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ ) e um filtro de Ni, usado para atenuar a radiação referente à linha  $K\beta$ . Este equipamento está sob coordenação da Prof<sup>a</sup> Dayse Iara dos Santos na Faculdade de Ciências, Unesp de Bauru. Nos substratos em forma de filme fino foi utilizado o método do ângulo rasante ( $1,5^\circ$ ), no qual o próprio substrato contendo o filme foi colocado no suporte do equipamento. Os intervalos das medidas foram de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  com uma velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$  a um passo de  $0,02^\circ$ . Após a realização das medidas, foi feito o tratamento dos dados utilizando os itens suavização (*smoothing*), usado para atenuação dos ruídos de fundo (*background*). Os dados foram analisados com o auxílio do software Match da empresa Crystal Impact.

### 2.3.2–Espectroscopia na região do UV-IV próximo

Este método é utilizado para investigar a interação da radiação com o meio material, a partir das medidas de transmitância e absorbância, com incidência de luz de comprimento de onda localizado na região do espectro eletromagnético. Neste trabalho, o intervalo de medida que vai desde o UV próximo (250 nm) até o Infravermelho próximo (2500 nm). O espectrofotômetro é o aparelho utilizado para medidas no UV-IV, sendo que este permite a realização nos modos de transmitância, absorbância ou refletância. Nas medidas de transmitância e absorbância, um feixe paralelo de radiação monocromática com intensidade inicial ( $I_0$ ) incide na amostra perpendicularmente à superfície. No trajeto através da espessura do material, determinada quantidade de átomos, íons ou moléculas absorvem ou refletem parte desta energia e sua intensidade final decresce para  $I$ , resultando em uma transmitância  $T = I/I_0$  (BABU et al., 2009; CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012)

Os materiais também podem apresentar absorbância e refletância em qualquer faixa do espectro eletromagnético. Na absorbância, parte da energia absorvida pelo material é utilizada nas transições eletrônicas, ou nas vibrações da rede cristalina (fônons) (SANTOS, 2009). A absorção vai depender do *bandgap* do material, pois um fóton incidente com a mesma energia do *bandgap* é absorvido, causando uma transição eletrônica (da banda de valência para a banda de condução) no processo.

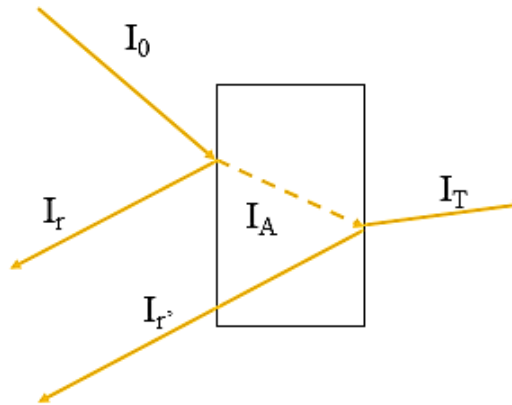
Existe uma relação entre a absorbância ( $A$ ) e a transmitância ( $T$ ) dos materiais, que é conhecida como a lei de Beer-Lambert (SWINEHART, 1962) mostrada na equação 3, abaixo. Com essa relação, é possível, a partir das medidas de transmitância, fazer o cálculo da absorbância da amostra, e vice-versa.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade inicial do feixe de luz, e  $I$  é a intensidade da luz após passar pelo material.

Quando um feixe de luz de intensidade ( $I_0$ ) incide em um material ele é refratado por conta da diferença de velocidades da luz no meio e no material, esse feixe tem parte de sua intensidade refletida nas interfaces meio/material ( $I_r$ ) e material/meio ( $I_r'$ ), outra parte absorvida ( $I_A$ ) e outra transmitida ( $I_T$ ). A Figura 11 mostra um esquema desse mecanismo.

Figura 11 - Esquema da interação um feixe de luz de intensidade  $I_0$  com o material. O esquema mostra os feixes refletidos por ambas as interfaces, o feixe transmitido, e em tracejado uma representação da parcela do feixe que seria absorvido na interação.



FONTE: O autor.

A partir dos dados de absorbância óptica é possível calcular o *bandgap* do material através do uso da equação 4 (SUNDARAM; BHAGAVAT, 1981).

$$(\alpha h\nu)^{\frac{2}{y}} = A^*(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Onde  $\alpha$  é a absorbância da amostra,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da onda incidente,  $y$  é definida a partir do tipo de transição eletrônica (no caso de transição indireta  $y$  é considerado 4 e para transição direta 1) e  $A^*$  é uma constante. O valor do *bandgap* é obtido a partir da extrapolação da região linear da curva  $(\alpha h\nu)^{2/y}$  para o valor da ordenada igual a zero.

As medidas de transmitância e absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro modelo Lambda 1050 UV/VIS/NIR da Perkin Elmer na região UV-IV próximo (250-2700 nm), no Laboratório de Filmes Semicondutores sob coordenação do Prof<sup>o</sup>. Dr. José Humberto Dias da Silva.

### 2.3.3– Fotoluminescência (PL)

A emissão de fótons por um material submetido à excitação por uma fonte de luz é conhecida por fotoluminescência. A frequência emitida pela amostra é relacionada com o material, pois resulta de uma transição eletrônica (MANASREH, 2005; SMITH, 1995). A emissão envolve transições entre estados eletrônicos característicos de cada material radiante e em primeira aproximação, independe da excitação.

Geralmente o fóton de excitação (aquele que é absorvido) possui energia maior que o *bandgap* do semicondutor, fazendo com que os portadores sejam excitados para uma energia maior que o *bandgap*. Para entrarem em equilíbrio com a rede cristalina (termalização) os portadores precisam atingir a energia mínima da banda de condução essa perda energética acontece a partir da emissão de fônons. Após a termalização, um par elétron-buraco fora das condições de equilíbrio pode durar por um tempo relativamente grande, podendo se recombinar e emitir fótons com energia igual à diferença de energia entre os dois estados ocupados pelo par. O elétron e/ou buraco também podem ser capturados por impurezas do cristal emitindo fótons com menor energia que a de uma transição banda-banda. Os fótons emitidos possuem energia em uma faixa em que a absorção do material varia bruscamente, podendo ser absorvidos dentro do próprio cristal. Com isso, somente os fótons gerados nas proximidades da região iluminada conseguem sair do cristal (MANASREH, 2005; SMITH, 1995).

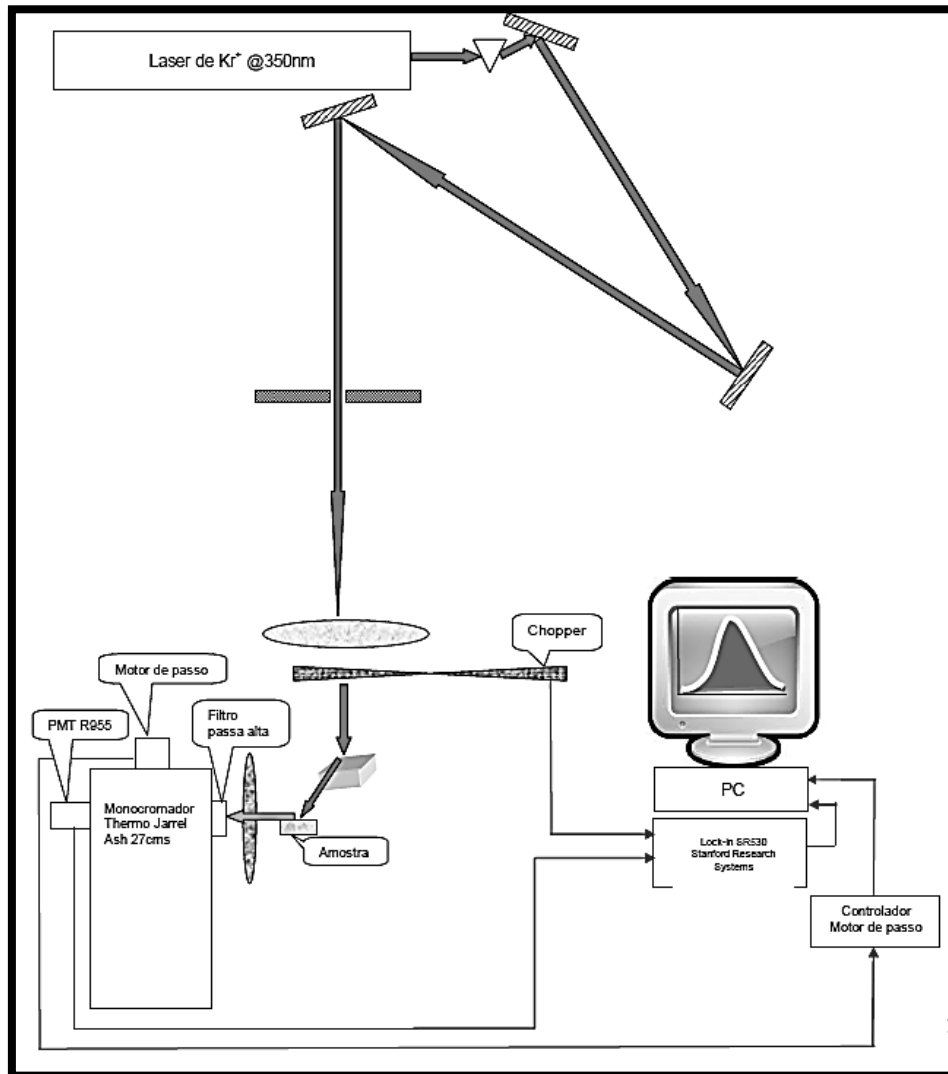
Nesta técnica de caracterização, a luz proveniente da fonte de luz, em geral um laser, é focalizada sobre a amostra através de um conjunto de lentes e filtros, e também de um diafragma que tem como função selecionar a parte central do feixe que é espectralmente mais pura. A radiação emitida pela amostra é coletada por um conjunto de lentes que a direciona para um monocromador, que faz a varredura do espectro ao longo da faixa de comprimento de onda de interesse.

Cada um dos picos obtidos no espectro indica uma energia bem definida de transição dos éxcitons (interação Coulumbiana do par elétron-buraco que surge por conta da excitação da amostra com fótons). A meia largura de banda (largura do pico à meia altura) pode dar indicação de imperfeições estruturais do material, sendo que bandas largas de PL indicam materiais com mais imperfeições (que podem ser associadas a flutuações localizadas na composição química do material), pois estas afetam os canais de combinação radiativa do material (LAURETO et al., 2005). É importante mencionar que impurezas em um material muitas vezes podem possuir transições específicas, como o caso de impurezas terras-raras

(MORAIS et al., 2008b), que podem possuir transições praticamente independentes da matriz nas quais estão incorporadas (COFFA et al., 1994).

Neste trabalho, as medidas de fotoluminescência foram feitas com a excitação de um laser  $Kr^+$  Innova 200 da Coherent na linha de 350,7nm com potência de saída de aproximadamente 500mW, sendo que a potência que atinge a amostra fica em torno de 14mW após passagem do feixe por diversos componentes ópticos (um prisma, quatro espelhos, duas lentes, *chopper* de 138Hz e uma íris). A aquisição de dados é feita em um PC com interface para comandar o motor de passo do monocromador que recebe sinal do Lock-in SR530 Stanford Research Systems. O monocromador é da Thermo Jarrell Ash de 27 cm com torre contendo três grades de difração e o detector para a região visível é uma fotomultiplicadora (PMT) modelo R955 da Hamamatsu operando a 500V. O filtro usado é passa alto L37. A Figura 12 mostra um esquema da montagem do sistema.

Figura 12 - Montagem do sistema mostrando os principais componentes para as medidas de fotoluminescência.



FONTE: (MACHADO, 2016)

### 2.3.4 – Microscopia Confocal de Varredura a Laser

As microscopias são ferramentas muito úteis nas caracterizações micro estruturais dos materiais, sejam elas óticas ou eletrônicas.

Neste trabalho, as microscopias óticas foram feitas em um Microscópio Confocal de Varredura a Laser. Seu funcionamento é bem próximo de um Microscópio ótico, ou seja, luz é emitida por uma fonte de excitação que passa através de um orifício situado em um plano

conjugado (confocal) com o ponto de estudo da amostra e com um segundo orifício posicionado em frente ao detector (BORATTO, 2014; FELLERS; DAVIDSON, 2012).

A vantagem aqui está em ser uma técnica não destrutiva de seccionamento ótico, que permite uma visualização em 3D da superfície do material (topologia) ou da estrutura interna de materiais semitransparentes (estudo abaixo da superfície). Neste estudo, as medidas de microscopia confocal foram realizadas em um Confocal da Leica modelo DCM 3D (resolução de 1360 x 1024 pixels) no Laboratório de Materiais Avançados sob coordenação do Prof. Adj. Paulo Noronha Lisboa Filho e auxílio da aluna de Doutorado Luciana Daniele Trino.

### 2.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas de superfícies sólidas com maior resolução quando comparada à microscopia óptica clássica. Por conta disso, esta se apresenta como uma das técnicas mais adequadas para analisar e explicar os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica e submicrométrica (TRINO, 2014).

Nesta técnica a área a ser analisada é varrida com um feixe fino de elétrons, sendo os sinais de maior interesse os elétrons secundários (elétrons ejetados da superfície que está sendo varrida por conta da colisão com os elétrons do feixe emitido pelo microscópio) e retroespalhados. Conforme a varredura acontece ocorrem variações notáveis na intensidade dos elétrons secundários que são interpretadas em um padrão de varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra e a imagem é montada a partir disso (SHACKELFORD, 2008).

Através do MEV também é possível fazer a medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS ou EDX), que é uma técnica utilizada na análise de elementos ou caracterização química de uma amostra. Esta caracterização baseia-se no princípio fundamental de que cada elemento possui uma estrutura atômica única que permite picos de emissão bem definidos no espectro eletromagnético. Um feixe de elétrons altamente energético é focado na amostra, este feixe pode excitar elétrons próximos do núcleo atômico para níveis mais externos, quando um elétron decai para o buraco resultante da excitação, um fóton de energia igual a diferença de energia dos níveis é emitido (neste caso, são emitidos fótons de raios-X). O número de fótons e suas energias podem ser medidos em um espectrômetro dispersivo de energia. Como

a energia dos raios-X emitidos são característicos da diferença de energia entre os níveis da estrutura atômica do elemento que os emitiu, o EDS permite a análise da composição da amostra (GOLDSTEIN, 2003). As medidas foram feitas em um microscópio Carl Zeiss, modelo EVO-015 que está sob coordenação do Prof<sup>ª</sup> Carlos Roberto Gradini, na Faculdade de Ciências, Unesp de Bauru.

### 2.3.6 –Caracterização Elétrica

As caracterizações elétricas foram feitas em um criostato com circuito fechado de He da APD, modelo HC-2 e um controlador de temperatura da LakeShore, modelo 330. Também foi utilizado outro criostato de circuito fechado de He da CTI – Cryogenics e um controlador de temperatura da LakeShore, modelo 331. Para medidas elétricas com excitação óptica, foram acopladas ao sistema diferentes fontes de luz. A partir desses sistemas foram feitas medidas de corrente em função da tensão (ixV) para várias temperaturas, decaimento da corrente foto induzida, e resistência em função da temperatura (RxT), além de medidas elétricas em atmosferas gasosas ou vácuo.

Desde que se conheça a espessura do filme é possível, a partir dos gráficos de ixV estimar a resistividade do material utilizando a equação 5,

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (5)$$

onde  $\rho$  é a resistividade do material, R é a resistência da amostra, A a área da secção transversal da amostra e L a distância entre os contatos.

As medidas de resistência em função da temperatura permitem calcular a energia de ativação do nível ionizado das impurezas. Considerando que uma armadilha pode atuar como um centro de captura para os portadores de carga, que a concentração de elétrons na banda de condução ( $n_1$ ) é uma função do nível de energia da impureza ( $E_a$ ) (SZE, 1998) e que a condutividade da amostra é proporcional a concentração de elétrons livres, pode ser mostrado que:

$$\frac{1}{R} = q K_c \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

Onde  $K_c$  é um fator que depende da forma do contato, da mobilidade eletrônica e concentração efetiva de estados na banda de condução, o que em primeira aproximação, pode ser assumido como constante para pequenos intervalos de temperatura. Dessa forma, a energia de ativação  $E_a$  do nível ionizado próximo da temperatura ambiente pode ser obtida através do gráfico de Arrhenius dos dados de resistência em função da temperatura. Graficando  $\ln(1/qR) \times (1000/T)$  para pequenos intervalos de temperatura, pode-se obter uma reta cujo coeficiente angular é  $-E_a/k$ , ou seja:

$$E_a = -\tan \alpha \cdot k \cdot 10^3 \quad (7)$$

O valor da energia de ativação obtida em um intervalo pequeno de temperatura, próxima do ambiente, é referente a níveis profundos de energia, que por sua vez, são estados de defeitos internos ao *bandgap* que podem capturar elétrons da banda de condução. Entretanto, a curva obtida do gráfico de  $\ln(1/qR) \times (1000/T)$  pode ser dividida em vários trechos, correspondendo a vários níveis de energia, ionizados em intervalos diferentes de temperatura, dependendo de seu formato.

### 2.3.7 – Análise Termogravimétrica e Análise Diferencial Térmica (TG/DTA)

A Análise Termogravimétrica e a diferencial térmica fazem parte de um conjunto de técnicas que têm como característica principal a investigação das propriedades de uma amostra submetida a uma rampa de temperatura (ou determinado tratamento térmico). Podem varrer as transformações que as amostras estão sujeitas em uma larga faixa de temperaturas, de modo que quase todas as formas físicas podem ser analisadas (sólida, líquida, gel) e requerem uma pequena quantidade de amostra, ou seja, no máximo 10 mg.

Na análise termogravimétrica (TGA ou TG), é medida a variação da massa da amostra em função da temperatura em que ela está submetida. Também pode ser medida a massa da amostra em função do tempo, enquanto se controla a temperatura da amostra (geralmente linearmente com o tempo) (BROWN, 2004). Esta análise pode indicar reações de decomposição

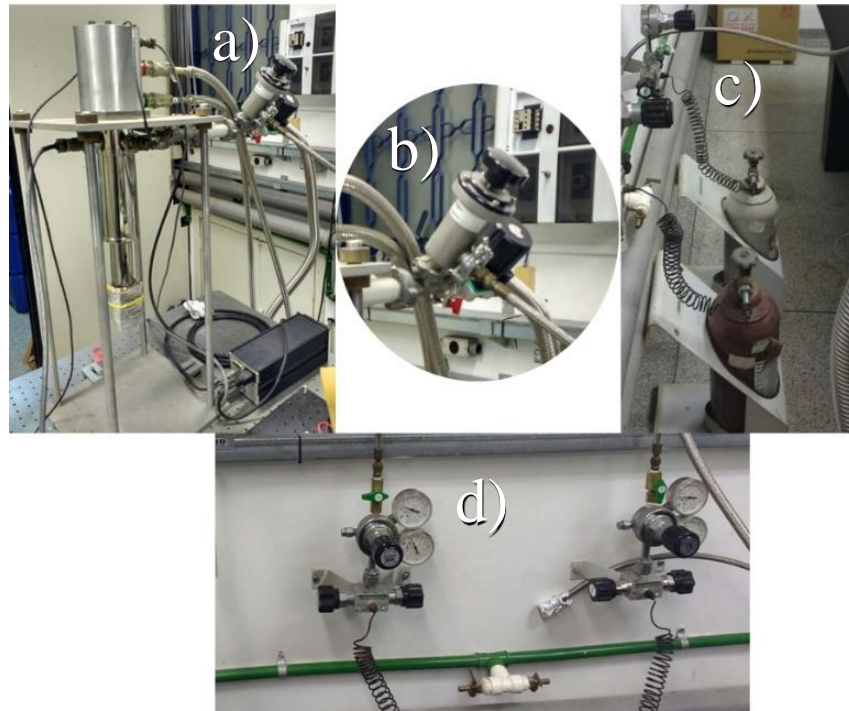
ou oxidação, dentre outros processos químicos ou físicos que ocorrem durante o tratamento térmico da amostra. Logo, para uma boa interpretação dos dados, é importante conhecer a composição da amostra. O equipamento é constituído principalmente de uma termo balança de alta precisão e cadinhos compostos de materiais inertes, geralmente platina (SKOOG; HOLLER; CROUNCH, 2009).

A análise térmica diferencial registra a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência (termicamente inerte) enquanto ambos são submetidos a um mesmo programa de tratamento térmico em um único forno. É capaz de indicar pontos de mudança de fase estruturais ou de instabilidade da amostra (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). O gráfico de DTA mostra picos relativos a reações exotérmicas ou endotérmicas. As reações endotérmicas podem se referir a processos como fusão, vaporização, absorção, dessorção, etc. Já os processos exotérmicos se referem a adsorção, oxidação, polimerização ou reações catalíticas (SKOOG; HOLLER; CROUNCH, 2009). As medidas de TG/DTA foram feitas em uma termobalança Netzsch modelo STA 409. Este equipamento está sob coordenação da Prof<sup>a</sup> Dayse Iara dos Santos na Faculdade de Ciências, Unesp de Bauru.

### 2.3.8 – Caracterização elétrica em diferentes atmosferas

Para as medidas sobre diferentes atmosferas, foi montado sistema mostrado na Figura 13, no qual foi acoplado na válvula de admissão de ar do sistema do criostato de circuito fechado de He da CTI – Cryogenics (13 (a)) uma conexão para os cilindros de gases, permitindo a entrada de gases no sistema, que é mostrado em 13(b). O gás utilizado para as medidas foi O<sub>2</sub> (figura 13 (c)) e a pressão de entrada no sistema foi medida através de manômetros (figura 13 (d)). Com este sistema foram realizadas medidas elétricas em atmosferas gasosas ou em vácuo, como decaimento da corrente foto induzida em diferentes atmosferas, que consiste basicamente em colocar a amostra em temperatura constante e irradiar a amostra com luz monocromática. Então, a corrente é monitorada até atingir a saturação, quando a iluminação da amostra é removida, o gás é ou não liberado ao sistema, enquanto se mede a corrente durante certo intervalo de tempo. A modelagem do transporte elétrico nesta medida, para várias temperaturas, permite a obtenção de informações importantes do transporte de cargas da amostra, como a barreira de captura ( $E_{cap}$ ) dos níveis dominantes e a barreira dos contornos de grão ( $\phi$ )(BUENO; SCALVI, 2016; MORAIS; SCALVI, 2007).

*Figura 13- Principais componentes do sistema montado para medidas em atmosferas gasosas (a) criostato e medidor de vácuo; (b) válvula de admissão dos gases; (c) cilindros dos gases que podem ser utilizados; (d) manômetros para regulagem da pressão e fluxo de entrada dos gases*



Fonte: do autor

### **3 – Resultados**

Esta seção traz os resultados obtidos, referentes às pastilhas feitas a partir dos pós e filmes de  $\text{TiO}_2$ , e dos filmes da heteroestrutura de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}/\text{TiO}_2$ . Estes resultados dizem respeito a análises sobre as propriedades óticas, elétricas e morfológicas dessas amostras, buscando contribuir para o entendimento nos fenômenos de transporte elétrico que influenciam na aplicação para sensor de gás, além de outros dispositivos eletrônicos, pois a aplicabilidade da heteroestrutura depende grandemente da configuração utilizada no dispositivo.

#### **3.1 – Dióxido de Titânio**

##### **3.1.1 Pastilhas (pós)**

Considerando que as amostras de pastilhas de  $\text{TiO}_2$  foram processadas de modos diferentes, a Tabela 1 mostra o histórico de cada pastilha. Vale ressaltar que as pastilhas P1 e P2 foram tratadas apenas depois da prensagem, enquanto as pastilhas P3 e P4 foram tratadas antes e depois da prensagem, totalizando um tratamento térmico final maior. Lembrando que, o pastilhamento foi feito em uma prensa hidráulica com pressão total aplicada de 0,7 GPa. Após o pastilhamento as amostras foram tratadas a fim de providenciar uma melhor cristalização e eliminar resquícios orgânicos advindos do óleo da prensa.

*Tabela 1 - Tratamento térmico das amostras antes e depois do pastilhamento, como uma função da temperatura e do tempo*

Amostra	TT antes do pastilhamento: T (°C) / t (h)	TT depois do pastilhamento: T (°C) / t (h)	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
P1	---	1000/5	38,5
P2	---	500/5	5,1
P3	500/5	500/2	9,4
P4	1000/5	1000/1	39,9

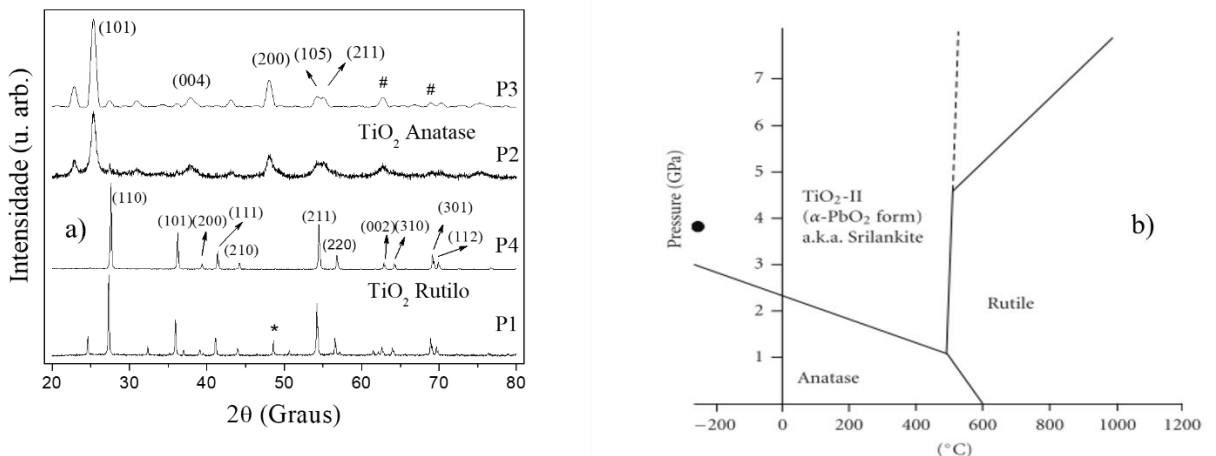
Fonte: Do autor.

A Figura 14(a) mostra DRX para estas amostras. O difratograma das amostras P1 e P4, tratadas a 1000°C, possuem maior intensidade de difração nos picos relacionados ao plano (110) da fase rutilo. A amostra P1 ainda apresenta pouca intensidade no pico relacionado ao plano (200) da fase anatase. As amostras P2 e P3, tratadas a 500°C, apresentaram picos de difração relacionados a fase anatase, com maior intensidade no pico referente ao plano (101), mas com um pequeno pico de intensidade relacionado aos planos (002) e (301) da fase rutilo. Todas as estruturas cristalinas identificadas para essas amostras mostram uma transição incompleta de fase, que pode ser associada ao tratamento térmico entre 400°C e 1200°C (NASR et al., 2015; SU; HONG; TSENG, 2004). Na literatura, verifica-se que a presença de duas fases pode também ser gerada pelo encapsulamento de uma estrutura sobre a outra, como a formação da fase rutilo em partículas de anatase (BICKLEY et al., 1991) ou a formação da fase rutilo nas regiões de interface dos grãos de fase anatase (ZHANG et al., 2009). A Figura 14(b) traz um diagrama de fases que mostra a transição anatase/rutilo e anatase TiO<sub>2</sub> – II (fase estável apenas a altas pressões, de estrutura similar a  $\alpha$ PbO). De acordo com este diagrama de fases fica claro que a ordem de pressão aplicada (0,7 GPa) nas amostras não é suficiente para iniciar, sozinha, uma transição incompleta de fases anatase/rutilo, pois apesar de mudar a temperatura em que a transição ocorre, a aplicação de pressão nesse caso foi feita em temperatura ambiente, na qual a presença é apenas de fase anatase, a menos que a pressão fosse da ordem de 2GPa, o que não foi usado. Assim, as transições parciais observadas na figura 13 estão ligadas a combinação da aplicação de pressão e tratamentos térmicos.

O tamanho médio dos cristalitos, calculado com base nos 5 picos mais intensos do difratograma, mostram um aumento significativo de 5,1 nm na amostra P2 para 9,4 nm para

amostra P3. Como estas amostras foram tratadas a mesma temperatura (500°C), nota-se que ao receber um segundo tratamento térmico, há um aumento significativo no tamanho do cristalito. O mesmo comportamento é observado para as amostras P1 e P4 (que foram tratadas a 1000°C) com 38,5 nm de tamanho médio para a amostra P1 e 39,9 nm para a amostra P4. Esta tendência dos cristalitos serem maiores para tempos mais prolongados de tratamento térmico, indica que, nos filmes seria ideal fazer tratamentos térmicos por mais tempo, para se obter cristais maiores, melhorando a condutividade da amostra, por conta da amenização de efeitos como o espalhamento de elétrons nos contornos de grão, já que amostras com cristalitos maiores possuem menos contornos de grão.

Figura 14 – a) DRX das pastilhas de TiO<sub>2</sub>. Os picos principais das amostras P1 a P4 são mostrados. As amostras P1 e P4 têm fase rutilo (catalogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 89-4920), mas alguns picos relacionados a anatase (\*) ainda aparecem no difratograma de P1. Amostras P2 e P3 têm fase anatase (catalogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 78-2486), mas também mostrando picos relacionados a fase rutilo (#). b) diagrama de fases TiO<sub>2</sub> mostrando as transições anatase – rutilo e anatase-TiO<sub>2</sub> II.



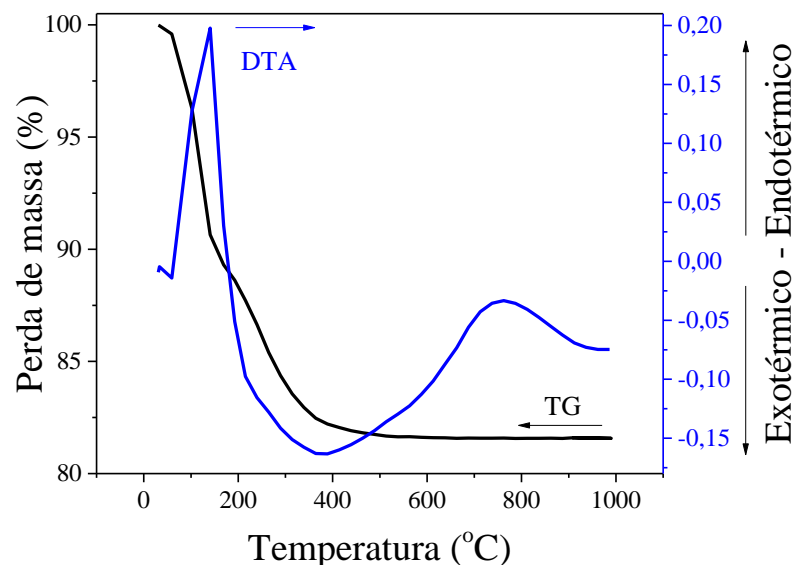
Fonte: a) do autor, b) (NIE et al., 2009)

Em ambos os casos, as amostras com 2 tratamentos térmicos foram submetidas a um tempo maior de tratamento, levando a este aumento esperado no tamanho dos cristalitos. Também é interessante notar o grande aumento no tamanho do cristalito quando a fase dominante muda de anatase para rutilo. Isso pode ser claramente observado nos difratogramas da Figura 14(a) pela forma dos picos principais, que são mais largos para amostras com fase dominante anatase. Este resultado também é esperado, pois um estudo feito em nano partículas

indicou que a fase rutilo começa se tornar estável apenas quando as partículas são maiores que 60 nm, enquanto que a anatase é viável para partículas menores (ZHANG et al., 2009), o que indica que a fase rutilo se cristaliza com cristalitas maiores que a anatase.

A Figura 15 mostra resultados de TG/DTA para a amostra P4 antes receber de qualquer tratamento térmico ou pastilhamento. Há uma perda abrupta de massa no TG que começa em 50°C e vai até 150°C, relacionado com um pico endotérmico no DTA, centrado em 150°C na curva de DTA. Essa perda de massa pode estar relacionada a dessorção de água e evaporação dos solventes da solução precursora (MADARÁSZ et al., 2007). A perda de massa que ocorre entre 150°C e 400°C, acompanhada de um pico exotérmico centrado em 380°C no DTA, pode estar relacionada a transformações dos peróxidos em óxidos (MADARÁSZ et al., 2007; NASR et al., 2015). A partir de 400°C nenhuma perda de massa é registrada no TG, mas um pico endotérmico que começa em 650°C e vai até 800°C é registrado no DTA, estando centrado em 750°C, que pode representar a transição de fase anatase/rutilo, caracterizada por um processo livre de perdas de massa. Essa transição é confirmada nos DRX mostrados na Figura 14, que apresenta picos dominantes de rutilo para a amostra submetida a temperatura de tratamento térmico de 1000°C. Essa temperatura de transição de fases concorda perfeitamente com a literatura (HANAOR; SORRELL, 2011; SATOH; NAKASHIMA; YAMAMOTO, 2013; SUN et al., 2002).

*Figura 15 - TG/DTA dos pós de TiO<sub>2</sub> antes de qualquer tratamento térmico. Este pó se tornou a amostra P4 após o tratamento completo, como descrito na tabela 1.*



Fonte: Do autor.

A Figura 16 mostra dados de PL para as pastilhas de TiO<sub>2</sub> obtidas com diferentes procedimentos (aplicação de pressão antes e após ou tratamento térmico, ou apenas antes) e tratamentos térmicos, conforme descrito na tabela 1. Os dados estão em perfeito acordo com os picos de difração relacionados a transição incompleta de fases que foram encontrados em todas as amostras e mostrados na Figura 14. A banda observada em 550 nm para as amostras P2 e P3 está provavelmente relacionada aos níveis mais profundos das vacâncias de oxigênio da fase anatase (NASR et al., 2015) e a banda encontrada em torno de 800 nm está relacionada a fase rutilo (SONAWANE; HEGDE; DONGARE, 2003; WANG et al., 2010).

Com relação às amostras tratadas a 500°C, a amostra P2 apresentou banda centrada em 550 nm, enquanto a amostra P3 apresentou banda de emissão centrada em 580 nm, este deslocamento pode estar associado a uma mudança no mecanismo de emissão, sendo que a emissão centrada em 550 nm está relacionada a recombinação dos éxcitons e a emissão em 580 nm associada a recombinação dos buracos livres com os elétrons (MERCADO et al., 2011), embora ambas as bandas estejam relacionadas a fase anatase. Estas amostras também apresentaram bandas em 800 nm, o que indica uma transição parcial do material (incompleta) de anatase para rutilo, mais pronunciada para a amostra P3. A aparição da fase rutilo mesmo para amostras tratadas a 500°C, apesar desta temperatura se caracterizar como início da faixa de transição anatase/rutilo, também pode estar associada à prensagem para obter as pastilhas, pois a pressão aplicada nas partículas pode promover um rearranjo dos átomos na rede cristalina, acelerando a transição de fases. Apesar da transição anatase/rutilo ser estudada em termos da temperatura e do tempo (HANAOR; SORRELL, 2011), a ativação da conversão anatase/rutilo pode ser iniciada pelo aumento da pressão (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004), como pode ser observado na Figura 14(b), que para pressões de 1 GPa a transição se inicia em 500°C e não em 600°C.

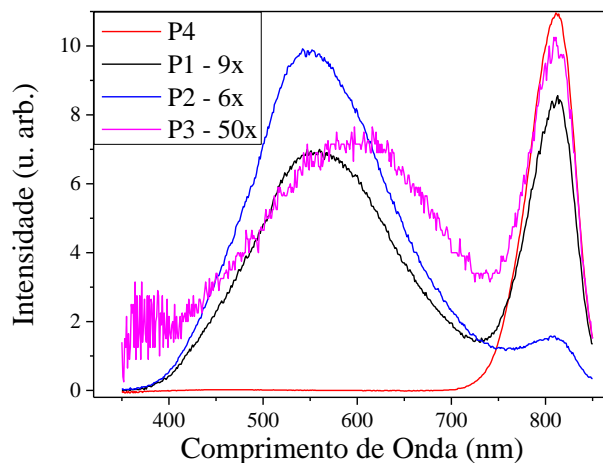
Por outro lado, as amostras tratadas a 1000°C (P1 e P4) apresentaram banda com intensidade relativa maior referente a estrutura rutilo em 800 nm, também corroborado com os dados do DRX. Na amostra P4, que teve tratamento antes e depois da prensagem, apenas a banda referente a rutilo é observada, o que significa que o segundo tratamento favoreceu a complementação da transição de fases. Entretanto, a amostra P1 apresentou uma transição incompleta de fases de acordo com a PL, pois exibiu bandas próximas a 550 e 800 nm.

É interessante notar que as bandas centradas em 550 nm são mais largas que as bandas centradas em 800 nm. Plugaru e colaboradores (2004) investigaram TiO<sub>2</sub> policristalino termicamente tratado na faixa de 1100 a 1500°C, sob atmosferas distintas, e encontraram resultados de catodoluminescência muito similares aos deste estudo, de PL. Neste caso, a

transição na faixa de 820 a 850 nm foi associada a formação de íons intersticiais  $Ti^{3+}$  na estrutura rutilo e com níveis de energia de defeitos internos ao *bandgap*, associados ao aparecimento destes íons durante o processo de síntese. Por outro lado, a banda centrada em 550 nm foi reportada na literatura tanto para monocristais de anatase quanto para nanoestruturas, e é comumente atribuída a recombinação dos éxcitons para a energia de excitação do *bandgap* (TANG et al., 1994), que acontece devido a forte interação éxciton-fônon. Além disso, em algumas nanoestruturas com fase anatase, a PL em temperatura ambiente foi atribuída a vacâncias de oxigênio, com variações nas bandas de emissão, podendo estar centradas entre 580 e 530 nm (NEMASHKALO et al., 2016), como no caso da amostra P3, onde a banda está centrada em 580nm.

Entretanto, o mais intrigante é que a banda larga de luminescência em 550 nm foi encontrada mesmo para monocristais (TANG et al., 1994), sendo atribuída à recombinação dos éxcitons auto aprisionados. Então, parece justo relacionar as bandas observadas neste caso com defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, íons intersticiais de  $Ti^{3+}$  e recombinação dos éxcitons. Contudo, a largura da banda pode estar relacionada com o tamanho dos cristalitos considerando que a banda mais estreita é associada com a amostra com cristalitos maiores, pois as vizinhanças, no caso dos cristalitos menores, são mais aleatórias, de modo que a região de depleção no contorno de grão contém uma distribuição maior de níveis de energia associados aos defeitos. Isso leva a um alargamento da banda de PL em boa concordância com os dados de DRX, pois quando a fase dominante é a anatase, a largura do pico é maior (cristalitos menores), enquanto que para fase rutilo, o pico dominante de DRX é muito mais definido (cristalitos bem maiores).

*Figura 16 – PL das amostras P1 a P4. As curvas são normalizadas com relação a intensidade..*



Fonte: Do autor

### 3.1.2. Filmes Finos

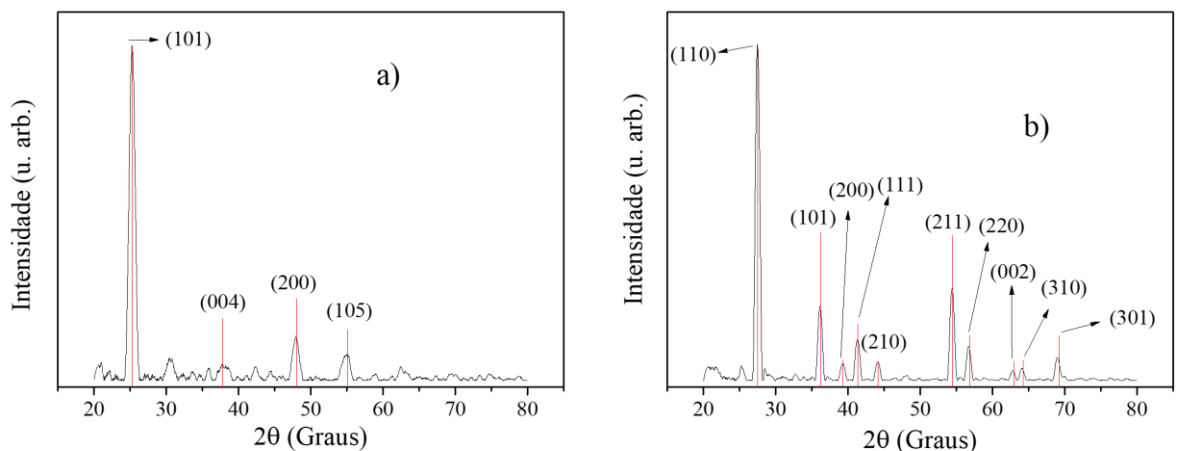
Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  foram depositados sobre substrato de vidro soda-lime e quartzo. Os filmes foram crescidos em 4 camadas, com tratamento para calcinação entre as camadas de  $80^\circ\text{C}/10$  min. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados em quartzo (QT) receberam tratamento térmico final de  $1000^\circ\text{C}$  por 2h, a fim de garantir a formação da fase rutilo, e os filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre vidro soda lime (VT) receberam tratamento térmico final de  $500^\circ\text{C}$ , a fim de garantir a formação de fase predominantemente anatase. O material utilizado para contatos metálicos foi o In, que após ser depositado, passou por um tratamento térmico final para minimizar o efeito da barreira Schottky entre o metal e a superfície semicondutora (RAVARO et al., 2006; SCALVI; DEGANI, 1993). A configuração dos contatos metálicos foi a mesma que a mostrada na Figura 9, da seção 2.

O DRX da amostra VT é mostrado na Figura 17 (a) e da amostra QT na Figura 17 (b). Os resultados obtidos aqui são muito similares aos da Figura 14a), pois o tratamento térmico é um dos fatores principais a determinar a fase dominante no filme, como já discutido anteriormente. Na amostra VT, o pico de difração mais intenso se refere ao plano (101) da fase anatase e nenhum pico referente a planos da fase rutilo foi observado. Já a amostra QT apresentou pico de difração mais intenso referente ao plano (110) da fase rutilo, e nenhum pico relacionado à fase anatase. O tamanho médio dos cristalitos é de 2,5 nm para amostra VT (referentes à fase anatase) e 11,7 nm para amostras QT (referente a fase rutilo). Os cristalitos são menores para ambas amostras de filme em comparação com as amostras pastilhadas, provavelmente por conta do tratamento entre camadas de  $80^\circ\text{C}$ , que facilita a nucleação de cristalitos menores. Assim, um maior número de cristalitos se forma, impedindo o crescimento com o tratamento térmico final, devido às barreiras interfaciais entre eles. Além disso, a maior organização dos filmes devido à presença de um substrato, impede o crescimento dos cristalitos. Já no caso de pós, o tratamento térmico único, em temperaturas bem mais altas que  $80^\circ\text{C}$ , permite o crescimento dos cristalitos, que atingem tamanhos maiores, proporcionalmente à temperatura. A não existência de um substrato para “segurar” o crescimento possibilita a expansão dos cristalitos, amenizando o efeito das barreiras interfaciais. Os difratogramas dessas amostras foram analisados de acordo com o catálogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 078-2486 e 89-4920 para as fases anatase e rutilo, respectivamente. É importante mencionar que o pico em  $32^\circ$  não está associado a nenhuma fase do  $\text{TiO}_2$  ou do  $\text{SnO}_2$ . Vale ressaltar que

crystalitos tão pequenos nos filmes aumenta a resistividade dos filmes, por conta do efeito de espalhamento de elétrons nos contornos de grão, pois com crystalitos tão pequenos existe uma grande quantidade de crystalitos no caminho dos elétrons de um contato a outro, fazendo com que o espalhamento de elétrons seja muito mais intenso.

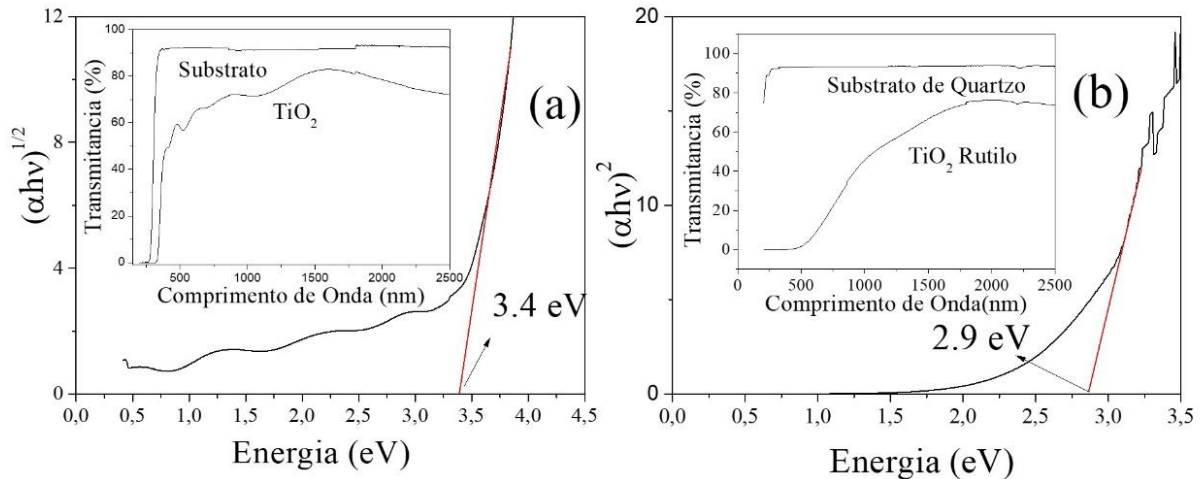
A Figura 18 mostra dados de transmitância e cálculo do *bandgap* indireto (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; HANAOR; SORRELL, 2011) para a amostra VT (Figura 18(a)) e o mesmo conjunto de resultados para a amostra QT (Figura 18(b)), neste caso o *bandgap* é direto. O *bandgap* estimado foi cerca de 3,4 eV para a amostra VT e a transmitância no UV-Vis permitiu o cálculo da espessura do filme a partir das franjas de interferência (DA SILVA CARDOSO; LONGO; DE PAOLI, 2005) em torno de 300 nm. A amostra QT apresentou *bandgap* com cerca de 2,9 eV, em bom acordo com a literatura (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHEN et al., 2014; SCANLON et al., 2013). Neste caso, não foi possível a estimativa da espessura, já que o espectro de transmitância não apresentou franjas, isto aconteceu provavelmente devido ao filme ser muito espesso, pois para que haja a interferência é necessário que um único pulso incida na película e seja refletido, primeiro na interface do filme com o vidro e depois na interface do filme com o ar para interferir com ele mesmo, caso contrário não haverá coerência de raios e a interferência não acontece.

Figura 17–(a) DRX da amostra VT. As linhas vermelhas são referentes ao padrão da fase anatase (catálogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 978-2486). (b) DRX da amostra QT, as linhas vermelhas são referentes ao padrão da fase rutilo (catálogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 89-4920).



Fonte: Do autor.

Figura 18 – (a) Estimativa do bandgap da amostra VT (anatase), obtida dos dados de absorvância. Detalhe: transmitância da amostra VT; (b) estimativa do gap da amostra QT. Detalhe: transmitância da amostra QT.

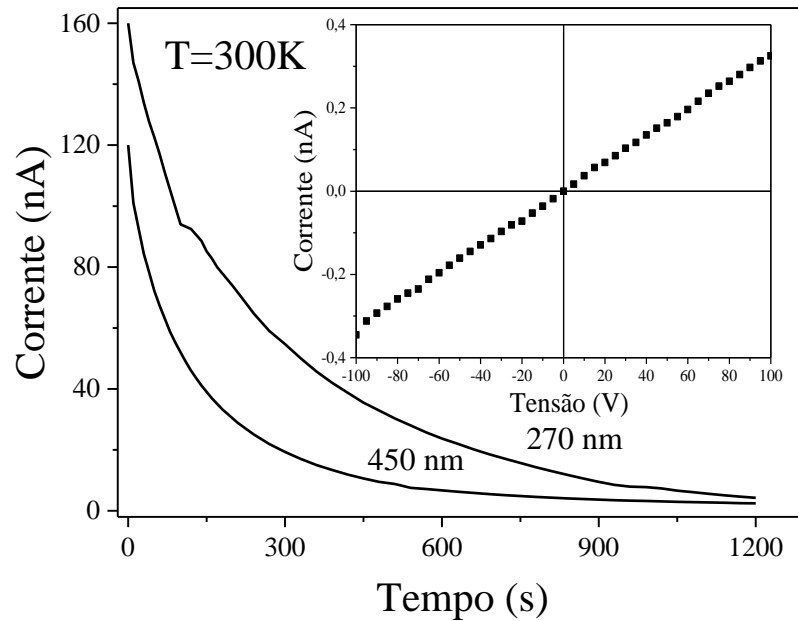


Fonte: Do autor.

A Figura 19 mostra o decaimento da corrente fotoinduzida da amostra VT, tomada em uma pressão de  $10^{-2}$  torr e temperatura ambiente. Foram utilizadas duas fontes no processo de excitação: uma lâmpada de deutério (UV) acoplada a um filtro de interferência com pico em 270 nm (4,58 eV) e um LED de InGaN (comprimento de onda médio de 450 nm (2,75eV)) com um tempo de excitação de 5 minutos e tensão aplicada de 20V.

Ambas as medidas mostradas na Figura 19 indicam uma excitação que leva magnitudes de corrente muito parecidas, ou seja, um grande aumento na condutividade do filme devido a exposição à luz. Além disso, em ambos os casos, a amostra volta rapidamente para o estado inicial com percentual de decaimento de 98 e 99% para as excitações com comprimento de onda de 270 e 450 nm, respectivamente, 20 minutos após a remoção da excitação. O detalhe da figura 16 mostra uma medida de corrente em função da tensão aplicada na amostra. Nota-se que a amostra possui comportamento ôhmico no escuro com resistividade bastante alta, cerca de 15 MΩcm, que pode ser causado devido ao espalhamento de elétrons nos contornos que grãos, já que as amostras apresentam grãos pequenos, como observado nos resultados de DRX (figura 17(a)), e, portanto, alta quantidade de grãos. Este efeito já foi observado em filmes de SnO<sub>2</sub> (GERALDO et al., 2007).

Figura 19 – Decaimento da corrente fotoinduzida na amostra VT com potencial fixado em 20V e excitação com diferentes fontes de luz por 5 minutos. Uma resposta alta é obtida, aumentando rapidamente a condutividade da amostra. Detalhe:  $I \times V$  da amostra a temperatura ambiente.



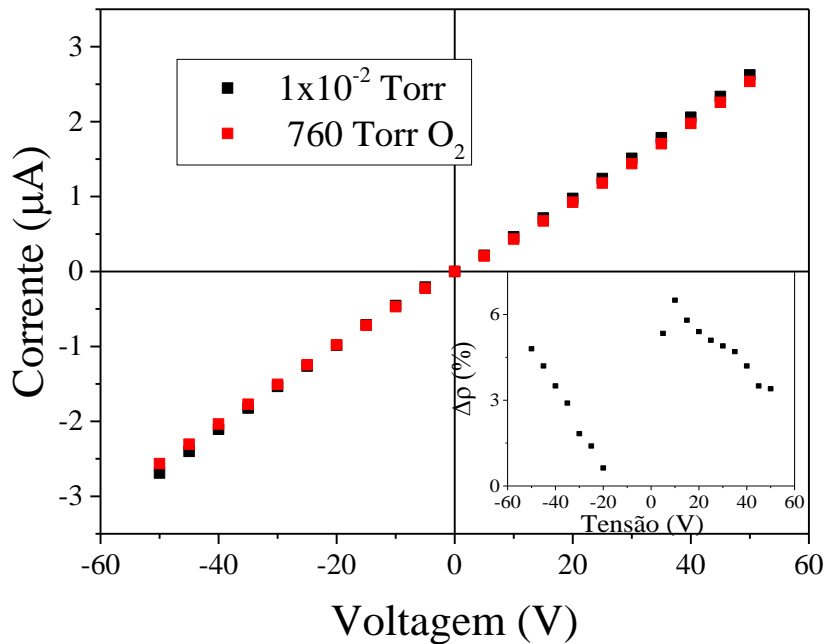
Fonte: do autor.

No escuro, a condutividade da amostra era  $8,3 \times 10^{-4} (\Omega \cdot m)^{-1}$ , e após a excitação de 5 minutos com luz de comprimento 270 e 450 nm a condutividade chegou a  $5,3 \times 10^{-2}$  e  $4 \times 10^{-2} (\Omega \cdot m)^{-1}$ , respectivamente, o que indica um aumento na condutividade em mais de 64 vezes devido a iluminação da amostra. Surpreendentemente, ambas as excitações, assim como os decaimentos, apresentaram resultados similares, o que significa que dois fenômenos podem estar agindo aqui: 1) excitação de estados *intragap*, dominando sobre os pares elétron-buraco, 2) a presença de partículas pertencentes a diferentes fases na mesma amostra, que possuem *bandgaps* distintos, e mais eficientemente excitados por diferentes faixas de energia. Esta segunda possibilidade é confirmada pelas figuras 16 e 18, que mostram bandas características de fases diferentes para mesma amostra e diferentes *bandgaps*, 3,4 eV na amostra com fase predominante anatase (VT) e 2,9 eV na amostra com fase predominante rutilo (QT). A resistividade elétrica desse filme foi calculada antes e após a excitação, com dados da resistência, usando as seguintes dimensões L: 25 mm, D: 5 mm, e  $\delta$ : 300 nm (vide figura 9).

A Figura 20 mostra resultados de corrente x voltagem, que servem para atestar um exemplo da sensibilidade do filme VT para  $O_2$ , em temperatura ambiente. O detalhe mostra a

variação na resistividade da amostra com a adição de  $O_2$ , onde a variação da resistividade está associada a um aumento da mesma. O aumento da resistividade com a adição de  $O_2$  acontece pois as moléculas tendem a adsorver na superfície das amostras como íons negativos que aprisionam os portadores de cargas (GÖPEL; ROCKER; FEIERABEND, 1983), o que diminui a densidade de portadores na banda de condução, reduzindo assim a condutividade. Apesar do aumento ser pequeno, em média 4%, medidas feitas em  $TiO_2$  na fase anatase em atmosferas de metanol e etanol também não apresentaram sinal significativo para medidas feitas em temperaturas menores que  $350^\circ C$  (GARZELLA et al., 2000). Como a faixa de temperatura de trabalho de sensores de gás é alta (entre  $200$  e  $400^\circ C$ ) este resultado é animador, pois com o aumento de temperatura as taxas de captura de portadores pelas moléculas serão maiores (pois haverá maior densidade de portadores livres na banda de condução) e a resposta deverá ser maior.

*Figura 20 - Medida de  $I \times V$  em filme fino de  $TiO_2$  feitas em vácuo e  $1 \text{ atm}$  de  $O_2$ . O aumento da resistividade foi de apenas 4% com a adição do gás. Detalhe: variação da resistência com a adição de gás, os valores negativos indicam diminuição na resistência e os positivos indicam aumento.*

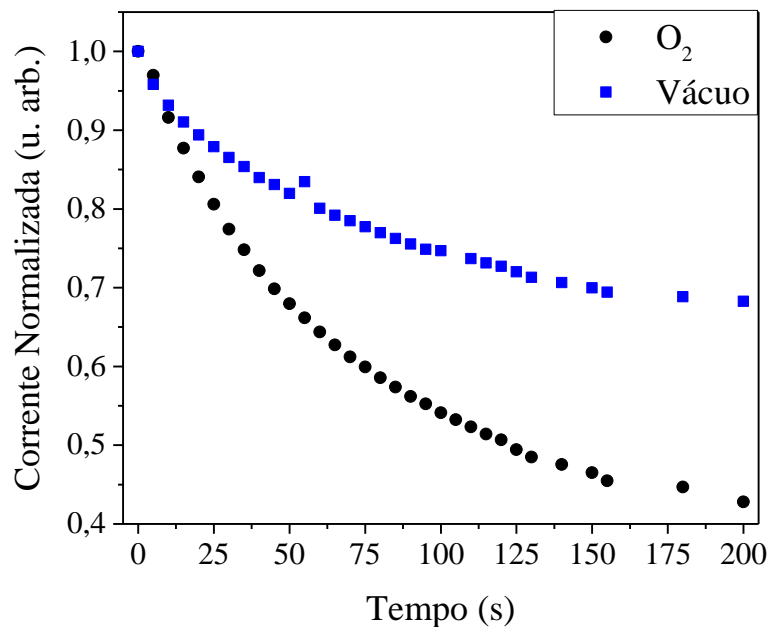


Fonte: do autor.

Com o intuito de se avaliar a mudança na resposta elétrica com uma maior quantidade de portadores na banda de condução foram feitas medidas de decaimento da corrente

fotoinduzida em vácuo e atmosfera de  $O_2$ , para se investigar a mudança na taxa de captura do material com a alteração da atmosfera. A Figura 21 mostra esta medida, a fonte utilizada na excitação foi um LED de InGaN ( $\lambda$  440 ~ 460 nm) com tempo de excitação de 90 s e tensão aplicada  $V = 2V$ . Utilizou-se energia abaixo do *bandgap* de  $TiO_2$ , o que garante que nenhum par elétron-buraco é criado pela iluminação da amostra. Portanto esta caracterização tem como objetivo a investigação de defeitos intrabandgap que são ionizados pela irradiação de luz, em diferentes atmosferas.

Figura 21 – Decaimento normalizado da corrente fotoinduzida com LED InGaN em amostra de  $TiO_2$  sob vácuo e atmosfera de  $O_2$ .



Fonte: do autor.

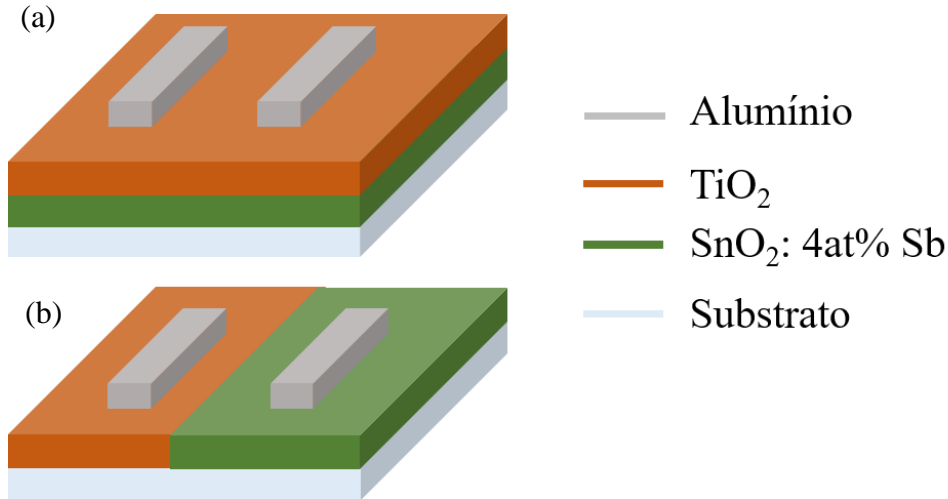
Os dados da figura 21 foram normalizados de acordo com a corrente máxima que a amostra atingiu (tempo 0s) com o intuito de se investigar as diferenças no mecanismo de aprisionamento de elétrons. O decaimento da corrente acontece em velocidades bem distintas, chegando a 42% de seu valor máximo em atmosfera de  $O_2$  e 70% em vácuo. Este comportamento sugere que diferentes mecanismos estejam agindo em cada uma das medidas, em vácuo, o decaimento se dá exclusivamente pelo aprisionamento de elétrons excitados de estados intrabandgap para a banda de condução, como discutido para a Figura 19. No decaimento com a presença de  $O_2$  há uma mistura de 2 mecanismos: 1 – o aprisionamento dos

elétrons excitados de estados intrabandgap (que é intrínseco da amostra) e 2 – aprisionamento de elétrons pelas moléculas de  $O_2$  adsorvidas na superfície do filme. Este segundo mecanismo é responsável pelo aumento da velocidade de decaimento da corrente da amostra, indicando que o uso de luz com comprimento adequado pode trazer uma melhora na sensibilidade a gás de dispositivos baseados neste material.

### 3.2 – Heteroestrutura $SnO_2:4\%Sb/TiO_2$

Para investigação das propriedades da heteroestrutura, foram montados dois tipos de configuração de amostra. A Figura 22 mostra cada uma das configurações utilizadas, sendo que a figura 22(a) apresenta uma configuração onde o filme de  $SnO_2:4\%Sb$  foi depositado sobre o substrato e o filme de  $TiO_2$  anatase foi depositado no topo, ou seja, sobre o filme de  $SnO_2$  (amostra ST1). Esta configuração foi usada para medidas de corrente x tensão com variação de temperatura, além de medidas de decaimento da corrente fotoinduzida com variação da temperatura, com o intuito de compreender melhor os tipos de defeitos que atuam nesta amostra, e conseqüentemente criar subsídios para se analisar o que acontece quando se adiciona gases. Na figura 22(b), os filmes de  $TiO_2$  anatase e  $SnO_2:4\%Sb$  foram depositados lado a lado (ST2), como escrito na seção 3.3, sendo usada para medidas de sensibilidade à luz solar e corrente x tensão em atmosferas gasosas.

Figura 22 - configurações trabalhadas nas heteroestruturas. (a) condução preferencial na camada de  $\text{TiO}_2$ , em (b) condução de um material para outro através da interface.



Fonte: Do autor

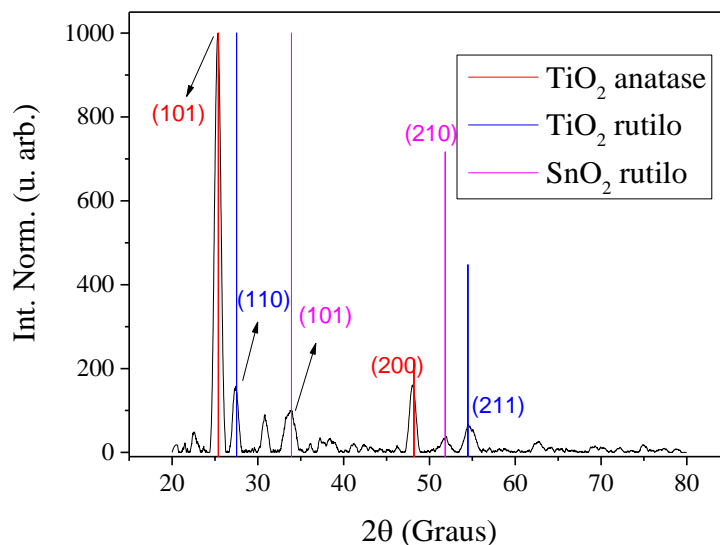
### 3.2.1 – Propriedades da configuração ST1

As amostras discutidas nessa seção têm a configuração da Figura 22(a), onde o filme de  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$  compreende a deposição de 10 camadas e o de  $\text{TiO}_2$  4 camadas. O tratamento entre camadas dos filmes foi de  $400^\circ\text{C}/10$  min para o  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$  e  $150^\circ\text{C}/10$  min para o  $\text{TiO}_2$ , o tratamento final foi de  $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ . A Figura 23 mostra o DRX da amostra ST1, com a intensidade normalizada, onde o pico de maior intensidade de difração é atribuído o valor de 1000 unidades de intensidade. O pico referente ao plano (101) da fase anatase no  $\text{TiO}_2$  é o mais intenso, em bom acordo com a referência JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 089-4921. O pico referente ao plano (101) no  $\text{SnO}_2$  também pode ser visualizado, pois apresenta boa intensidade, em acordo com o catálogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 41-1445. Entretanto, também foi registrada a presença de picos referentes aos planos (110) e (211) da fase rutilo de  $\text{TiO}_2$  em acordo com o catalogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 089-4920.

Provavelmente o aparecimento desses planos se deu devido a uma maior transição de fase anatase/rutilo, que pode ter acontecido por conta de dois mecanismos: transição de fase termicamente ativada ou ordenamento estrutural induzido. Devido ao tratamento térmico final

utilizado nas amostras, a presença da fase rutilo de acordo com o primeiro mecanismo pode estar relacionada a sua formação nas partículas de anatase (BICKLEY et al., 1991), como discutido anteriormente, ou a formação de cristais de rutilo nas regiões de contorno de grão da fase anatase (ZHANG et al., 2009). Enquanto que o aparecimento da fase rutilo pelo segundo mecanismo se explica pela cristalização do SnO<sub>2</sub> na fase rutilo (DOU; PERSSON, 2013), que força o arranjo do TiO<sub>2</sub> na estrutura rutilo para redução de tensões interfaciais. Este efeito é diferente do observado nas pastilhas, nas quais a transição parcial anatase/rutilo, observada no DRX da figura 14(a) e na PL da figura 16, acontece devido à aplicação de pressão concomitante com o tratamento térmico aplicado, o pico em 32° não está associado a nenhuma fase do TiO<sub>2</sub> ou do SnO<sub>2</sub>. É importante ressaltar que, novamente, o pico em 32° não está associado a nenhuma fase do TiO<sub>2</sub> ou do SnO<sub>2</sub>.

Figura 23 – DRX amostra ST1, mostrando os principais picos de difração de TiO<sub>2</sub> e de SnO<sub>2</sub>.

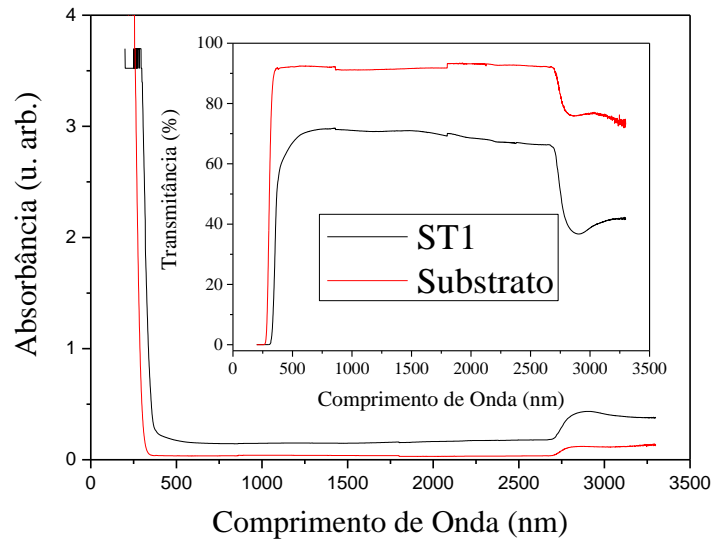


Fonte: Do autor

A Figura 24 mostra a absorvância da heteroestrutura ST1 e no detalhe a transmitância. A amostra apresentou transmitância intermediária entre a transmitância da amostra VT (TiO<sub>2</sub> predominantemente anatase) e QT (TiO<sub>2</sub> predominantemente rutilo). Este resultado pode ser explicado por conta da mistura de fases que o TiO<sub>2</sub> presente nessa heteroestrutura e pelo SnO<sub>2</sub> ser bastante transparente no visível e UV próxima (acima de 80% (BORATTO et al., 2016; TERRIER; CHATELON; ROGER, 1997)).

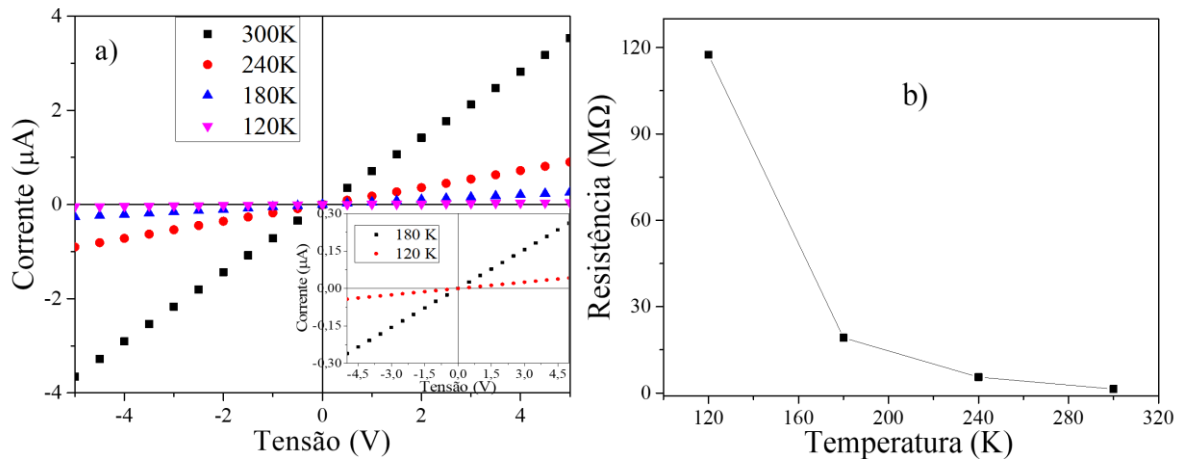
A Figura 25(a) mostra a corrente em função da tensão aplicada no escuro na amostra ST1, para diferentes temperaturas. A resistência da amostra apresenta um aumento de até 84 vezes em relação a sua resistência em temperatura ambiente. A Figura 25(b) mostra a resistência da amostra em função da temperatura, calculada a partir das curvas de 25(a). É interessante notar que o valor da resistência cresce exponencialmente com a diminuição da temperatura, sendo que para intervalos de variação temperatura de 60 K, a resistência aumentou 4x (a 240 K), 13x (a 180 K) e 84x (a 120K).

*Figura 24 – Absorbância da amostra ST1. Detalhe transmitância da mesma amostra.*



Fonte: Do autor.

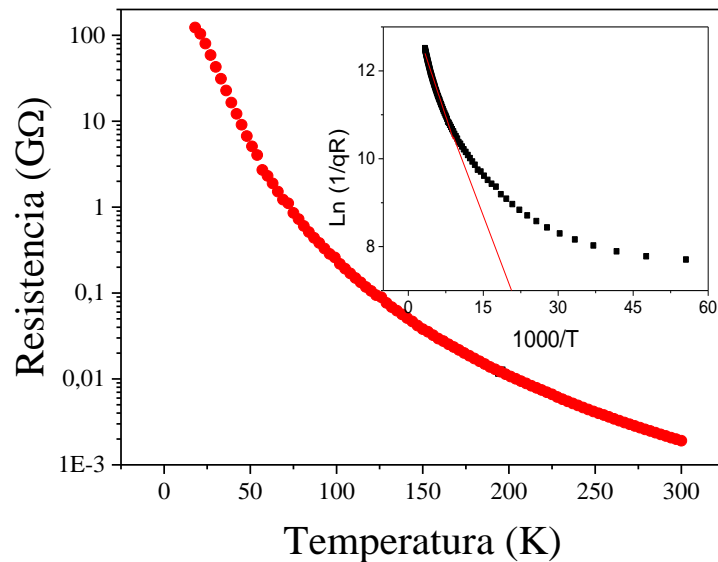
Figura 25—(a) Corrente x Tensão para a amostra ST1 em diferentes temperaturas. Detalhe Corrente x Tensão para as temperaturas de 180 e 120 K para melhor visualização; (b) resistência x temperatura da amostra calculada a partir dos dados de (a). (A linha ligando os pontos foi colocada apenas para auxiliar na visualização.)



Fonte: Do autor.

A Figura 26 mostra a resistência em função da temperatura para ST1. No detalhe está mostrada a curva de Arrhenius relacionada a essa medida. Como a variação na inclinação é contínua deve existir uma distribuição de níveis de energia, de forma que só se pode avaliar com confiabilidade a partir desse gráfico, a energia de ativação para o nível de energia mais profundo o qual, como já discutido antes (seção 2.3.5), é ionizado na faixa de temperatura mais alta. Dessa forma, a energia de ativação foi estimada para as temperaturas mais altas, e foi obtido o valor de aproximadamente 56 meV, similar ao nível de ionização de doadores em cristais de rutilo (vacâncias de oxigênio, por estar relacionados aos níveis mais profundos) (BRECKENRIDGE; HOSLER, 1953; TANG et al., 1994), o que reforça mais a ideia de transição parcial de fase anatase/rutilo no filme. Vale notar que a curva de Arrhenius não é exatamente uma reta nesse caso, porém, considerando-se que a densidade de estados na banda de condução e a mobilidade podem não ser exatamente constantes com a variação de temperatura, de modo que o termo  $K_c$  na equação 6 não seja exatamente constante. Assim, é esperado que o desvio do comportamento linear ocorra. Além disso, a existência de uma distribuição de níveis de energia, correspondendo a defeitos múltiplos, bastante comum em semicondutores óxidos (RAVARO; SANTOS; SCALVI, 2009), poderia estar sendo ionizada progressivamente com o aumento de temperatura, o que também impediria que o gráfico de Arrhenius fosse uma reta única.

Figura 26 –  $R \times T$  da amostra ST1. Detalhe: curva de Arrhenius relacionada a essa medida, utilizada para cálculo da energia de ativação do nível mais profundo



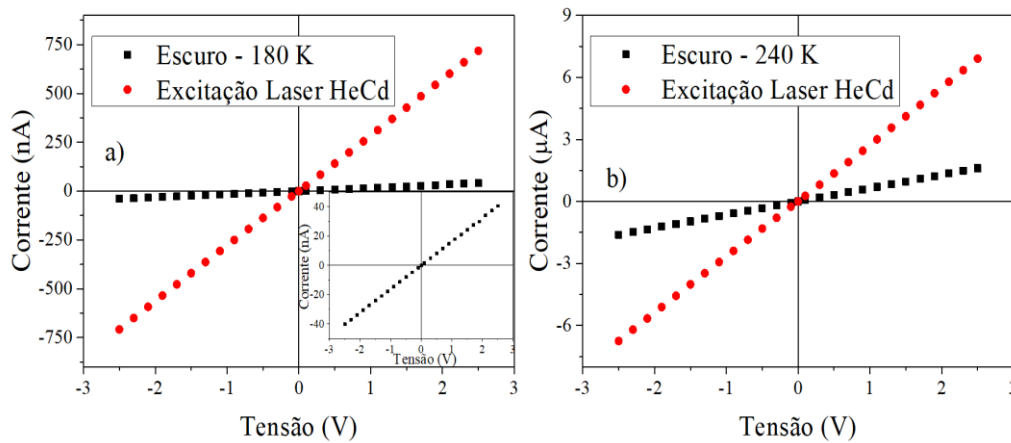
Fonte: do autor.

A Figura 27 (a) e (b) mostram medidas de  $I \times V$  para a amostra ST1, sendo excitada com um laser de He-Cd (325 nm) à temperatura de 180K e a 240 K respectivamente. O tempo de excitação foi de 5 minutos tomado como padrão antes do início da medida. Pode-se verificar que na curva no escuro a 180K a resistência é bem maior, como um resultado da situação de equilíbrio térmico e influência da temperatura na concentração de elétrons na banda de condução. Em ambas as figuras a resistência cai drasticamente após a excitação, na medida feita a 180 K (representada pela figura 27(a)), houve uma redução de cerca de 17 vezes na resistência da amostra, com relação ao valor antes da excitação. Por outro lado, os dados em 240 K (figura 27 (b)) apontam uma diminuição de 4,2 vezes na resistência da amostra com relação ao estado de equilíbrio, no escuro.

Como o comprimento de onda utilizado na excitação corresponde a uma região de alta absorvância da amostra (energia superior ao bandgap), que indica que o aumento na condução provém majoritariamente da geração de pares elétron-buraco, houve uma redução maior na resistência para a temperatura de 180K. Este aumento na condutividade da amostra à menor temperatura, para uma mesma energia de excitação, já foi observado para filmes contendo apenas de  $\text{SnO}_2:4\% \text{Sb}$  (FLORIANO et al., 2013). Considerando que a excitação pelo laser foi feita exatamente nas mesmas condições (potência, região da amostra, tempo de excitação,

temperatura e pressão do criostato) e deve estar levando a uma concentração metaestável de elétrons bastante similar nas duas temperaturas, o efeito da maior condutividade relativa a baixa temperatura pode estar ligada a mobilidade, já que nesse tipo de material a mobilidade é dominada por espalhamento no contorno de grão, o qual diminui com o aumento da temperatura, fazendo a mobilidade aumentar em temperaturas mais baixas, e conseqüentemente a condutividade.

Figura 27—(a) Corrente x Tensão no escuro e com excitação do laser He-Cd a 180 K para a amostra  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}/\text{TiO}_2$  Detalhe:  $I \times V$  no escuro para melhor visualização. (b) Corrente x Tensão no escuro e com excitação do laser He-Cd para temperatura de 240K.



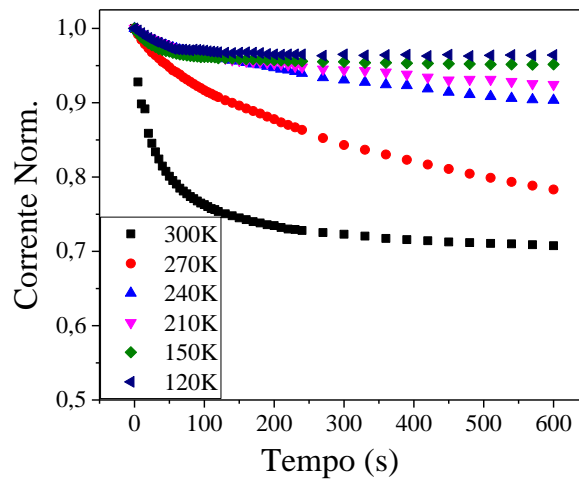
Fonte: Do autor.

A Figura 28 mostra medidas de decaimento da corrente fotoinduzida na amostra utilizada posteriormente nas caracterizações com gás, os parâmetros de deposição foram mantidos os mesmos, para manter o máximo possível as propriedades óticas e estruturais estudadas até aqui. A excitação foi de 90s feita com o Laser He-Cd nas temperaturas de 300 a 120K, e tensão aplicada de 2V.

O decaimento se torna mais lento com a diminuição da temperatura, o que está em acordo com o aumento da taxa de captura de elétrons, que é termicamente ativada, devendo aumentar com o aumento da temperatura. Entretanto, esta mesma caracterização feita para amostra de  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$  mostrou o comportamento oposto (FLORIANO et al., 2013), o que corrobora que o aprisionamento e liberação de elétrons está acontecendo por defeitos presentes no  $\text{TiO}_2$  que é o filme do topo, o que facilita a excitação com luz, e a presença do  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$  auxilia a compensação de cargas, aumentando a condutividade do dispositivo (efeito não visível pois a corrente está normalizada no gráfico). É interessante notar que a velocidade de

decaimento aumenta drasticamente com a temperatura, sendo que em 300s a amostra chegou a 26% de decaimento em 300K enquanto que em 120K a corrente da amostra decaiu apenas 4%, um aumento de mais de 6 vezes na velocidade de decaimento com o aumento da temperatura. Este resultado é animador, pois indica que quanto maior a temperatura, a velocidade de captura de portadores se torna mais rápida para excitação com luz. Como sensores de gás usualmente operam a altas temperaturas, a resposta deste tipo de dispositivo feito a partir destes materiais pode ser bastante rápida.

Figura 28 - Decaimento da corrente foto induzida a diferentes temperaturas.



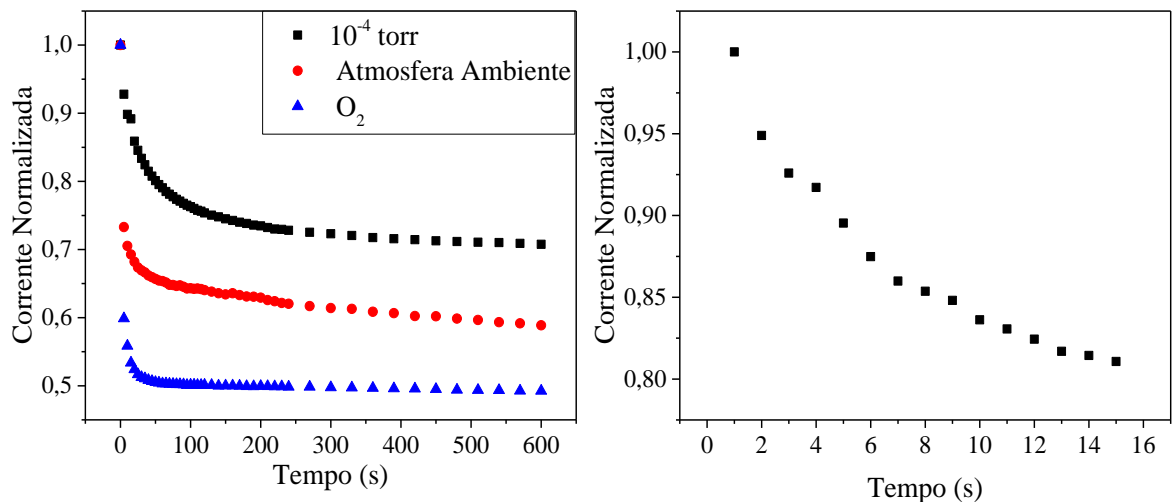
Fonte: do autor.

É importante mencionar ainda, que este tipo de experimento fornece parâmetros importantes do material relacionados aos defeitos dominantes, tais como a barreira de captura (devido a relaxação local da rede) e barreira de potencial no contorno de grão (MORAIS; SCALVI, 2007; FLORIANO et al., 2013). O que poderá ser investigado em trabalhos futuros, já que não era o escopo aqui.

A Figura 29(a) mostra o decaimento da corrente fotoinduzida em diferentes atmosferas, enquanto 29(b) mostra o decaimento nos primeiros 15 segundos tomados com intervalos de tempo menores em atmosfera de  $O_2$  para melhor visualização do comportamento neste intervalo de tempo. A excitação neste experimento foi feita com o laser He-Cd durante 90s e tensão aplicada de 2V em vácuo, para garantir que a luz atinja a amostra sob as mesmas condições. Quando o tempo de excitação é atingido, o gás é liberado para o sistema ao mesmo tempo em que se retira a fonte de luz. É interessante mencionar que a excitação com o LED de InGaN não surtiu efeito nessa amostra, o que indica que a formação da heteroestrutura do  $SnO_2:4\%Sb$  com

TiO<sub>2</sub> faz com que os efeitos devido a estados *intrabandgap* sejam minimizados. Isso provavelmente ocorreu por conta da compensação de cargas que acontece na junção dos dois materiais.

Figura 29 - (a) Decaimento da corrente foto induzida em diferentes atmosferas; (b) decaimento em atmosfera de O<sub>2</sub> com intervalos de tempos menores entre cada medida, para melhor visualização da região com decaimento mais abrupto.



Fonte: do autor.

A taxa de queda da corrente aumenta drasticamente com o aumento da pressão. Embora em todas as curvas haja um regime de decaimento suave, conforme se adiciona o gás, há um decaimento mais abrupto (nos primeiros 20 s de medida), que varia de acordo com a concentração de O<sub>2</sub> no gás liberado para o sistema. Em atmosfera ambiente, que possui uma concentração intermediária de O<sub>2</sub> a queda no valor da corrente é de 25% nos primeiros 5 segundos de medida, enquanto que para O<sub>2</sub> com alta pureza, a queda é de quase 40% no mesmo intervalo de tempo. Após esta queda abrupta, o valor da corrente cai de forma suave, para os 3 tipos de atmosferas. O modelo desenvolvido por Floriano e colaboradores (MORAIS; SCALVI, 2007; FLORIANO et al., 2014) explica bem o que acontece. Quando a excitação acontece, há a transferência de cargas do TiO<sub>2</sub> para o SnO<sub>2</sub>:4%Sb, com isso ligações incompletas surgem no TiO<sub>2</sub> (que é o filme exposto para a atmosfera), estas ligações agem como centros de adsorção para as moléculas de O<sub>2</sub>, que ao adsorverem na superfície do filme capturam portadores, fazendo a corrente cair abruptamente. Este processo não continua até a corrente voltar para seu estado de escuro, provavelmente por um processo de “blindagem” da

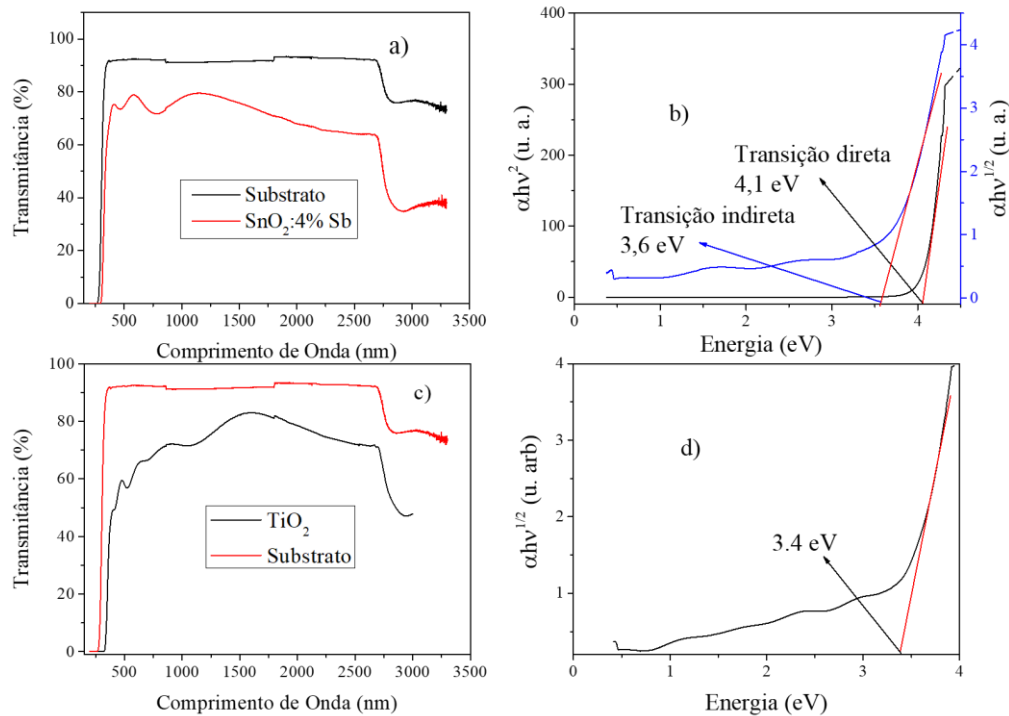
amostra. Quando as moléculas de oxigênio que adsorveram na superfície da amostra não permitem que outras moléculas adsorvam, fazendo com que o processo de aprisionamento por conta das moléculas adsorvidas seja interrompido. Com isso, a partir dos 20 segundos a queda na corrente segue por conta de aprisionamentos oriundos dos defeitos presentes na amostra, com estão intrabandgap. Como a taxa de captura e liberação de elétrons pelas moléculas de  $O_2$  não é constante no tempo, o que pode ser visto mesmo num intervalo de tempo mais curto, ou seja, nos primeiros 15 segundos tomados com intervalo de tempo menor, mostrado na figura 29(b) onde se confirma o comportamento de queda exponencial.

### 3.2.2 – Propriedades configuração ST2

Os parâmetros utilizados para a deposição dessa configuração de amostra (figura 22(b)) foram: c As Figuras 30(a) e (b) apresentam a transmitância e a avaliação direta e indireta do *bandgap* respectivamente para a camada de  $SnO_2:4\%Sb$ , com valor de aproximadamente 4,1 eV e 3,6 eV para *bandgap* direto e indireto respectivamente. A estimativa do *bandgap* foi feito para os dois tipos de transições eletrônicas por conta da controvérsia sobre a natureza da transição em  $SnO_2$ , conforme já mencionado anteriormente. Entretanto, aqui o valor para *bandgap* indireto ficou mais próximo do mencionado pela literatura (DOU; PERSSON, 2013; FLORIANO et al., 2013; LI et al., 2009). Essa parte da amostra também apresentou transmitância próxima de 80% entre 500 e 1500 nm (visível – IV próximo), novamente em boa concordância com a literatura (BORATTO et al., 2016; TERRIER; CHATELON; ROGER, 1997). As Figuras 30(c) e 30(d) mostram também a transmitância e a avaliação do *bandgap* das camadas de  $TiO_2$ . As franjas de interferência que aparecem no espectro de transmitância provavelmente se dão devido a uma pequena espessura da camada de  $TiO_2$ , facilitando a interferência construtiva ou destrutiva entre os feixes transmitidos. O *bandgap* calculado foi de 3,4 eV, valor já obtido para outras amostras, o que indica que as amostras depositadas por esse método são bastante reprodutíveis, e também que não há a influência da camada lateral de  $SnO_2$ .

*Figura 30- a) transmitância da camada de  $SnO_2:4\%Sb$  sobre substrato de vidro; b) gráfico de  $Tauc$  para estimativa do *bandgap* da camada de  $SnO_2:4\%Sb$ , o valor obtido está destacado na figura; c) transmitância da camada de  $TiO_2$  sobre substrato de vidro; d) gráfico*

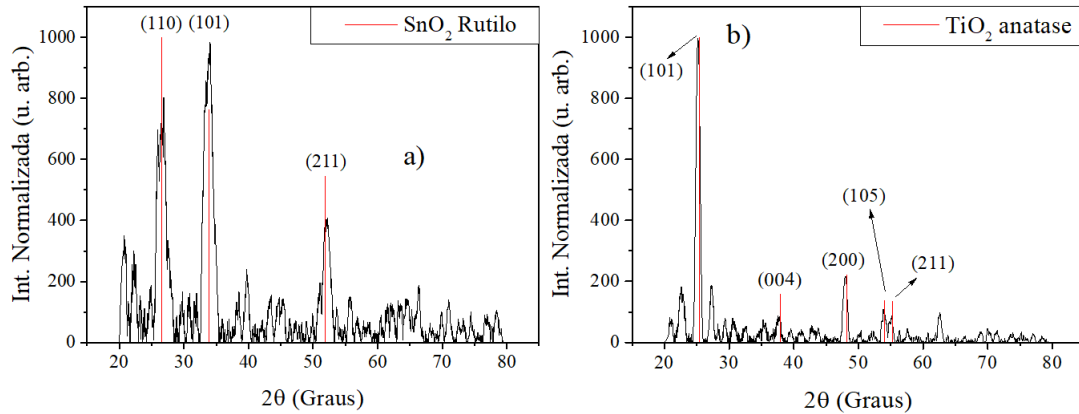
de Tauc para estimativa do bandgap da camada de  $\text{TiO}_2$ , o valor obtido está destacado na figura.



Fonte: Do autor

Medidas de DRX também foram feitas a fim de investigar a estrutura cristalina e o tamanho do cristalito de cada camada destes semicondutores óxidos, com tratamento térmico final a 500°C por 2 horas. A Figura 31(a) mostra o difratograma do lado da amostra com SnO<sub>2</sub>:4%Sb, o qual apresentou estrutura rutilo (catálogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo 088-0287) com maior intensidade de difração no pico referente ao plano (101). O tamanho médio dos cristalitos, calculado com a equação 1 foi de 5,5 nm. O difratograma do lado da amostra com TiO<sub>2</sub> é mostrado na figura 31(b). A estrutura apresentada pela amostra neste material foi anatase (catálogo JCPDS-ICDD 2003 arquivo número 088-0287) com tamanho médio de cristalitos de aproximadamente 10,5 nm. Apesar deste tamanho de cristalito ser maior do que os da amostra de filmes isolados ou de pastilhas TiO<sub>2</sub>, pode-se considera-los pequenos o suficiente para contribuir fortemente com o espalhamento de elétrons nos contornos de grão, o qual têm grande influência na redução da condutividade do semiconductor (SOMMER; HUPKES; RAU, 2016), como também já observado anteriormente para filmes finos de SnO<sub>2</sub>:4%Sb (GERALDO et al., 2007).

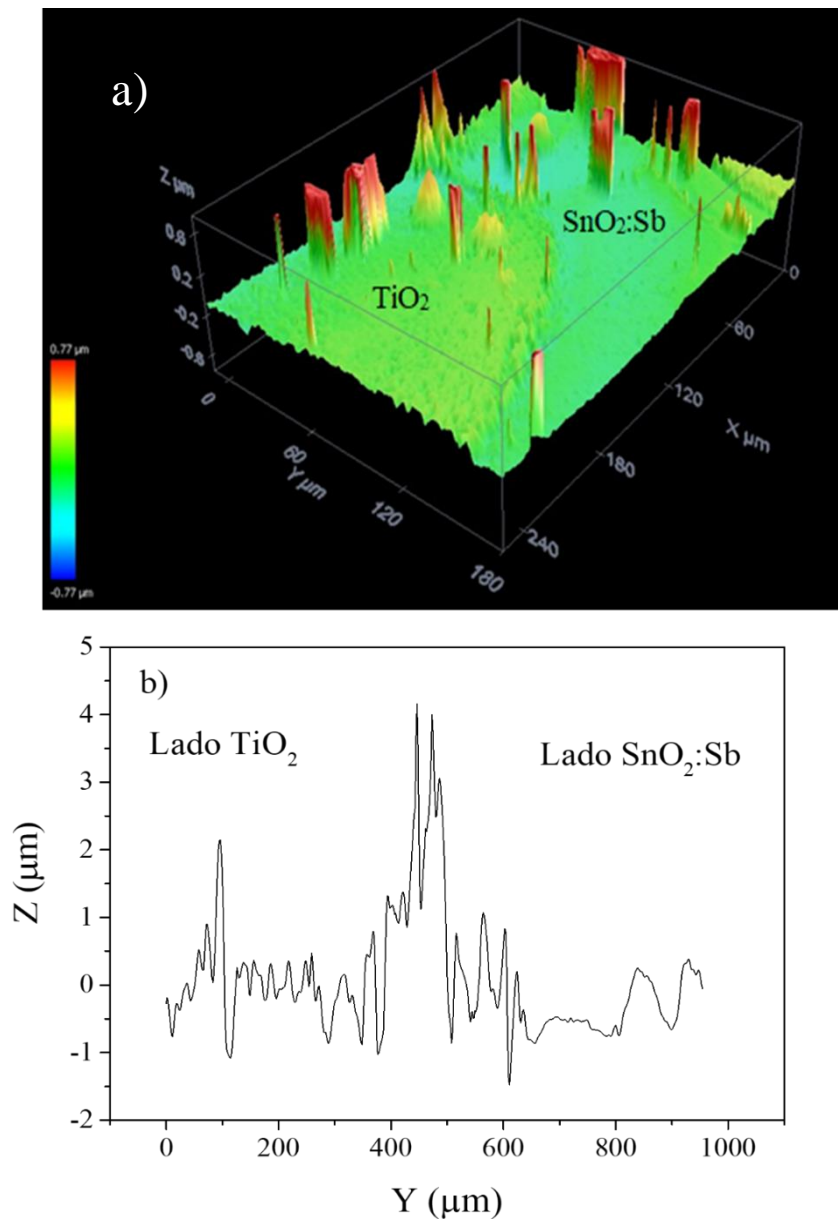
Figura 31–(a) difratograma do  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$  que apresentou estrutura rutilo; (b) difratograma do  $\text{TiO}_2$  que apresentou estrutura anatase.



Fonte: Do autor.

Microscopia confocal próxima a região de interface dos filmes foi realizada com o intuito de investigar a morfologia dessa região. A Figura 32(a) mostra a topografia da amostra. Pode ser observado que ambos os filmes ficaram pouco homogêneos (com muitos “cumes”) e o filme de  $\text{TiO}_2$  se superpôs a um pedaço do filme de  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ , provavelmente devido à dificuldade de se controlar a região interfacial no processo de deposição dos filmes causado pela tensão superficial da solução sol-gel, que faz a solução se depositar sempre um pouco acima do local aonde o substrato parou. A figura 32(b) mostra o gráfico de rugosidade dessa mesma região, vale notar que a camada de  $\text{TiO}_2$  ficou mais alta que a de  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ , e a região da interface entre os filmes (em torno de 400 a 600  $\mu\text{m}$  na direção Y) é marcada por um cume de rugosidade, que pode ser dada pela superposição do filme de  $\text{TiO}_2$  no de  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ .

Figura 32—(a) topografia da amostra, mostrando a região de interface entre os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ , (b) rugosidade média da amostra na mesma região.

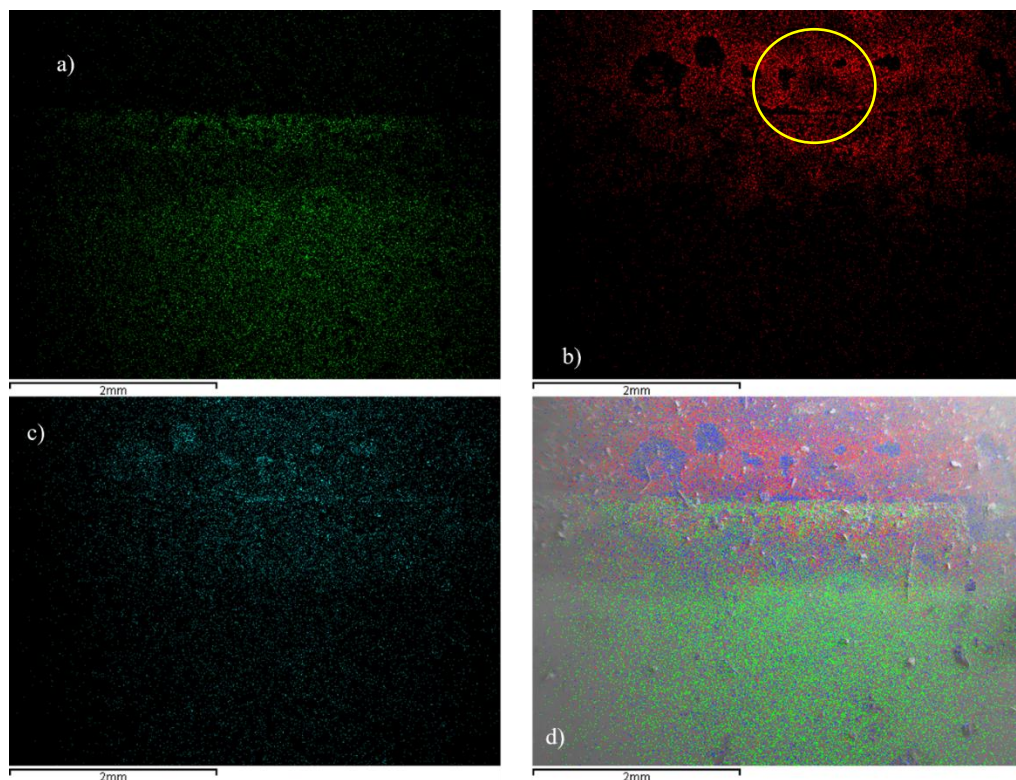


Fonte: do autor

Com o intuito de entender melhor como está a disposição dos filmes na região interfacial, foi feito um EDS de contraste dos átomos presentes nessa região, apresentado na Figura 33. A partir da Figura 33 (a) pode-se notar que apesar do uso de *Kapton Tape* na deposição do filme de  $\text{SnO}_2$  com o intuito de obter uma interface bem definida, o filme de  $\text{SnO}_2$  (que foi depositado primeiro) se difundiu no filme de  $\text{TiO}_2$  (isso pode ser notado através da presença de átomos de estanho localizados na região em que se encontra o filme de  $\text{TiO}_2$ ). Este fenômeno provavelmente aconteceu devido ao filme de  $\text{TiO}_2$  ter sido tratado a uma temperatura

relativamente alta (500°C), além disso, o filme estar na forma de sol antes do tratamento térmico facilita a difusão de um material no outro. O “encavalamento” do  $\text{TiO}_2$  no  $\text{SnO}_2$  mostrado na Figura 33 (b) através da existência de átomos de Ti na região do filme de  $\text{SnO}_2$  já era esperado, pois como discutido na Figura 32, ao se depositar o  $\text{TiO}_2$  não se utilizou *Kapton Tape*, para evitar a danificação da superfície do filme de  $\text{SnO}_2$  já que ela ficaria em cima do filme de  $\text{SnO}_2$ , por conta disso ficou difícil obter um bom controle da deposição do  $\text{TiO}_2$ . Ainda, a Figura 33 (b) mostra uma região com ausência de átomos de  $\text{TiO}_2$  (destacado em amarelo), pela Figura 33 (d) fica claro que existe uma concentração de átomos de oxigênio nessa região, levando a duas hipóteses para explicar a ausência de átomos de titânio nessa região: 1) existe um contraste pequeno de átomos de estanho nessa região, o que indica que há  $\text{SnO}_2$  presente nela, e estas ilhas de  $\text{SnO}_2$  impediram a formação do filme de  $\text{TiO}_2$  nessa região, como consequência os átomos de titânio se difundiram para outros sítios mais propícios para a formação do filme; 2) os átomos de titânio estão em posições mais profundas, as quais o feixe não alcançou fazendo com que eles não fossem detectados.

*Figura 33 - EDS mostrando os contrastes dos átomos presentes na região interfacial da amostra (a) Sn; (b) Ti; (c) O (d) mix de todos os contrastes*



Fonte: do autor.

A Figura 34 apresenta curvas de corrente em função da tensão sob excitação constante com uma fonte de luz que emite um espectro similar ao da luz solar, utilizando diferentes

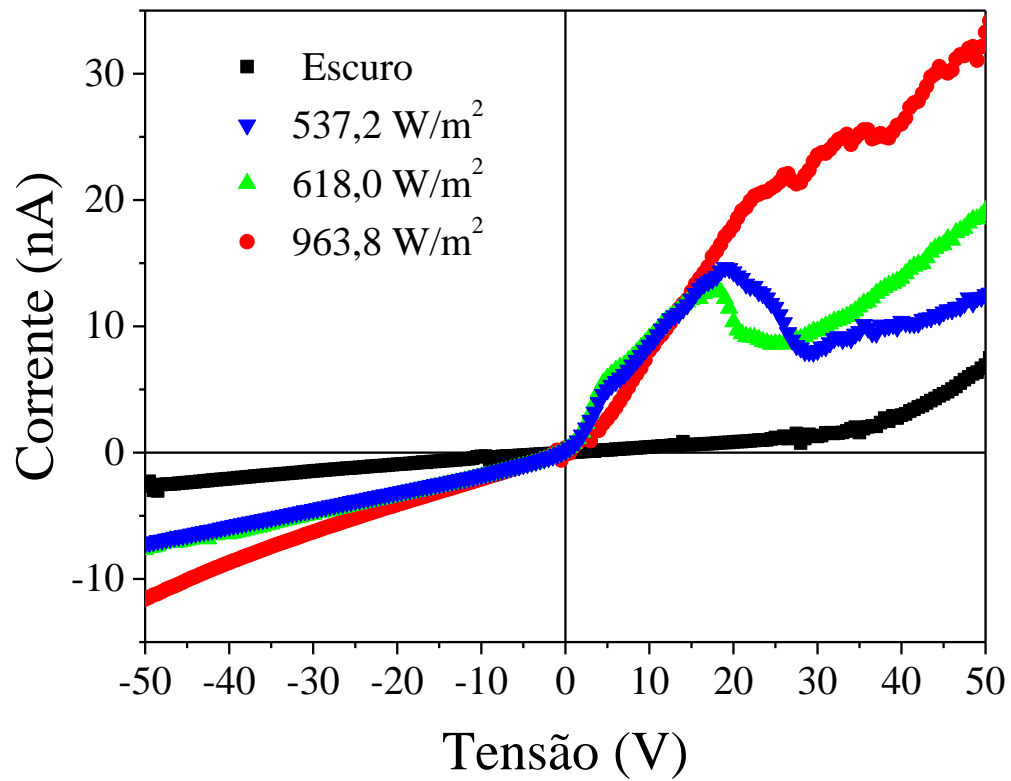
potências da fonte de luz sob condições de pressão atmosférica. O resultado indica forte fotocondutividade da heteroestrutura sob excitação dependente da potência da fonte.

É possível notar que após a foto excitação a corrente aumenta imediatamente para tensões positivas baixas. Os resultados em 40 V mostram uma diferença máxima na corrente comparada com resultados no escuro, diferença aproximadamente de 880% para excitação com  $963 \text{ W/m}^2$ . Para excitação com  $618 \text{ W/m}^2$  e  $537 \text{ W/m}^2$  as diferenças foram de 466% e 351% respectivamente. Vale notar o comportamento que lembra uma barreira retificadora apresentado nas curvas, mostrado através de um valor bem maior de corrente quando a tensão positiva está sendo aplicada no  $\text{TiO}_2$ . Este resultado em conjunto com os das figuras 32 e 33 indicam que as propriedades elétricas independem da interface, já que esta amostra possui uma interface pouco definida, embora uma interface bem definida possa aumentar esta propriedade retificadora através da uniformidade da barreira de potencial ao longo da interface e aumento da região de depleção entre os filmes.

Apesar da barreira de potencial ser igual à diferença nas eletro afinidades dos materiais quando se une dois semicondutores (MILNES; FEUCHT, 1972), este comportamento também pode estar acontecendo devido a junção de um semicondutor altamente dopado ( $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ ) com um semicondutor tipo n intrínseco ( $\text{TiO}_2$ ), formando uma junção n+-n que faz com que a barreira de potencial seja maior, já que a diferença de eletro afinidade entre esses materiais é de aproximadamente 0,6 eV (4,5 eV para  $\text{SnO}_2$  (ISLAM; HAKIM, 1986) e 5,1 eV para o  $\text{TiO}_2$  (SCANLON et al., 2013) quando intrínsecos).

A Figura 33 também mostra uma região de resistência negativa (entre 17 e 27 V) para excitação com potência de  $537 \text{ W/m}^2$ , que se mantém para potência de excitação de  $618 \text{ W/m}^2$ , e não aparece para a maior potência de excitação ( $964 \text{ W/m}^2$ ). Esta região de resistência negativa pode estar aparecendo devido ao aprisionamento de elétrons na interface da heteroestrutura, onde a luz com potência de  $537 \text{ W/m}^2$  atinge o limite da ionização de cargas e os defeitos interfaciais começam a capturar os elétrons. Esta região é reduzida para uma maior potência de luz ( $618 \text{ W/m}^2$ ) devido a maior liberação de cargas, e para a máxima potência a região de resistência negativa desaparece provavelmente devido a liberação de cargas suficientes para superar os efeitos de aprisionamento. Apesar dos resultados obtidos no escuro não apresentarem a região de resistência negativa, ela apresentou a presença de emissão Poole-Frenkel para tensões maiores que 40V, onde a corrente muda de comportamento linear para exponencial, devido a liberação de elétrons aprisionados nas regiões de interface dos contornos de grão (PIANARO et al., 1998).

Figura 34 - corrente x tensão da amostra ST2 como função da foto excitação de uma fonte que simula a luz solar com diferentes potências. A amostra apresentou comportamento retificador, com uma região de resistência negativa para algumas potências de irradiação.



Fonte: do autor.

## Conclusões

A ênfase neste trabalho está ligada a propriedades óticas, elétricas e morfológicas de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e da heteroestrutura  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ , onde as amostras foram depositadas pelo método *sol-gel-dip-coating*. O intuito é a melhor compreensão nos processos de transporte elétrico, de modo a contribuir para a aplicabilidade destes tipos de amostra em dispositivos baseados com o estímulo de luz, como foto diodos, dispositivos para detecção de gases ou em dispositivos eletrônicos.

Apesar da temperatura do tratamento térmico ser o principal responsável pela transição de fases anatase/rutilo em  $\text{TiO}_2$ , os resultados obtidos, nos pós indicaram que a transição de fases depende também da aplicação de pressão nas amostras, no processo de pastilhamento. As caracterizações de propriedades óticas, estruturais e elétricas indicaram a possível presença de duas fases, das quais dependem as propriedades das amostras. Em geral o tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  faz com que a amostra apresente fase dominante anatase, enquanto o tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  leva a uma fase dominante rutilo.

A irradiação com luz monocromática afeta a condutividade elétrica do filme de modo significativo, mas a faixa de energia (acima ou abaixo do *bandgap*) não pareceu afetar o comportamento da excitação. Isso foi associado tanto a ionização de estados *intrabandgap* quanto à presença de cristalitos pertencentes a fases distintas, com *bandgaps* diferentes. Além disso, o decaimento da corrente fotoinduzida é notavelmente mais rápido quando a amostra está em atmosfera de  $\text{O}_2$  se comparado ao decaimento em vácuo, sendo este resultado associado a mudança no mecanismo de aprisionamento dos elétrons excitados, ou seja, no vácuo este se dá preferencialmente por conta da recombinação de pares elétron-buraco e em atmosfera de  $\text{O}_2$  por conta do aprisionamento dos portadores pelas moléculas adsorvidas na superfície do filme.

No geral, as propriedades observadas para  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota alcóxida do método sol-gel, indicam uma alta sensibilidade à excitação com luz monocromática, a qual pode ser sintonizada de acordo com a fase dominante na amostra, com o objetivo de trazer máxima eficiência ao dispositivo, já que as propriedades dependem em grande parte da fase em que o material se encontra.

Com relação a heteroestrutura, a configuração ST1 (na qual o filme de  $\text{TiO}_2$  foi depositado sobre o filme de  $\text{SnO}_2$  e os contatos metálicos foram evaporados paralelamente sobre o filme de  $\text{TiO}_2$ ) apresentou comportamento bastante sensível a excitação ótica tanto na temperatura mais baixa (180K) quanto para intermediária (240K) com uma diminuição de até

17 vezes em sua resistividade. A resistência aumentou exponencialmente com a diminuição da temperatura, e o valor da energia de ativação da amostra coincide com a energia de ativação dos níveis doadores (vacâncias de oxigênio ou íons  $Ti^{3+}$ ) da fase rutilo de  $TiO_2$ , indicando que a recombinação dos portadores de carga acontece nos sítios da camada do  $TiO_2$ , sugerindo que o processo de condução se dá principalmente neste óxido, quando esta configuração é usada.

O decaimento da corrente foto-induzida na heteroestrutura também se torna mais rápido de acordo com a atmosfera em que a amostra está inserida, o que também pode ser atribuído a mudança no mecanismo de aprisionamento dos elétrons excitados. Neste tipo de amostra ocorre a transferência de cargas do  $TiO_2$  para o  $SnO_2:4\%Sb$ , o que acontece no acoplamento destes materiais na formação da heteroestrutura. Quando da realização do experimento, em que ocorre a irradiação com luz de comprimento de onda adequado, que causa mais transferência de elétrons do  $TiO_2$  para o  $SnO_2$ . Somando esses dois efeitos, a superfície da amostra fica com muitas ligações incompletas, facilitando a adsorção de moléculas, que por sua vez capturam elétrons da amostra quase instantaneamente fazendo assim o valor da corrente cair mais rápido.

A configuração ST2 (na qual os filmes de  $SnO_2:4\%Sb$  e  $TiO_2$  foram depositados lado a lado, e os contatos foram depositados de forma que os portadores de carga cruzassem a interface) apresentou comportamento similar ao de um retificador com a amostra em condições ambiente e sem iluminação, provavelmente devido a liberação de elétrons aprisionados em defeitos interfaciais por meio de emissão Poole-Frenkel, com potencial de ionização de 40V. Quando iluminada com potências intermediárias de iluminação solar (537 e 618  $W/m^2$ ), foi observada uma região de resistência negativa que pode ter aparecido devido ao aprisionamento de elétrons na interface da heteroestrutura. Quando é usada a máxima potência, a região de resistência negativa desaparece provavelmente devido à liberação de cargas suficientes para superar os efeitos de aprisionamento.

As propriedades investigadas permitiram notar que de forma geral a formação da heteroestrutura privilegia as aplicações eletrônicas melhorando de maneira geral as propriedades elétricas dos dispositivos quando comparada a dispositivos feitos apenas com os materiais em separado. Por fim, o acoplamento lateral destes materiais pode trazer um dispositivo retificador advindo da junção  $n^+-n$  por conta do alto teor de dopante utilizado no  $SnO_2$ . Vale mencionar também, que a região de resistência negativa, que aparece através da irradiação com luz solar de potência adequada, pode fazer com que esta amostra seja utilizada como um amplificador de sinal elétrico.

Este trabalho visa trazer uma contribuição importante à compreensão do mecanismo de transporte elétrico das amostras, indicando que estas amostras podem ser altamente aplicáveis

como sensores de gás, ou dispositivos retificadores/ amplificadores. Entretanto, estudos adicionais devem ser feitos, por exemplo, no caso de dispositivos sensores de gás, a respeito da resposta a altas temperaturas (onde, em geral, são operados estes dispositivos) e, também, com um melhor controle da quantidade de gás, com o intuito de se compreender melhor o funcionamento do dispositivo baseado nestes materiais e a forma de se explorar as propriedades estudadas neste trabalho trazendo um melhoramento do dispositivo. No caso do dispositivo retificador/ amplificador o fenômeno encontrado aqui tem grande interesse, mas é fundamental estudar um meio de se conseguir uma interface melhor definida e avaliar como a faixa de energia/potência da luz afeta a região de resistência negativa.

### **Produção Científica Durante o Período**

#### Artigos Publicados

**RAMOS JR, R. A**, Boratto, M. H., Li, M. S., Scalvi, L.V.A., Emission Properties Related to Distinct Phases of Sol-Gel Dip-Coating Titanium Dioxide, and Carrier Photo-Excitation in Different Energy Ranges. **Materials Research**, vol. 20, n 4, p. 866-873, 2017.

BORATTO, M. H. ., **Ramos Jr., R.A.** Congiu, M., Graeff, C.F.O, Scalvi, L.V.A., Memristive behavior of the SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> interface deposited by sol-gel. **Applied Surface Science**, v. 410, n. 1, p. 278–281, 31 Jul. 2017.

BORATTO, M.H.; **RAMOS Jr., R. A.**; SCALVI, L. V. A. Investigation of sensing properties of sol-gel processed 4 at%Sb:SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p.467-473, 2017. DOI: 10.1007/s10854-017-7935-x

#### Trabalhos Completos Publicados em Anais de Eventos:

**RAMOS JUNIOR, R. A.**; SCALVI, L. V. A. . Fotoluminescência de fases distintas de TiO<sub>2</sub> e características para detecção de gás foto-induzidas. In: 60 Congresso Brasileiro de Cerâmicas, 2016, Águas de Lindoia - SP. Anais 60 Congresso Brasileiro de Cerâmicas, v. 60, p. 1470-1480, 2016

## Referências

- BABU, G. A. et al. Crystal structure and characterization of a novel organic optical crystal: 4-chloro-3-nitrobenzophenone. **Crystal Research and Technology**, v. 44, n. 5, p. 561–566, maio 2009.
- BELTRÁN, A et al. Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> composite systems. **The journal of physical chemistry. A**, v. 112, n. 38, p. 8943–8952, 2008.
- BERGER, J. A.; REINING, L.; SOTTILE, F. Ab initio calculations of electronic excitations: Collapsing spectral sums. **Physical Review B**, v. 82, n. 4, p. 41103, 2009.
- BICKLEY, R. I. et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 178–190, 1991.
- BORATTO, M. H. et al. Heterojunction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> thin films for application in transparent FET. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1420–1426, 2014.
- BORATTO, M. H. Investigação de Propriedades de Filmes Finos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Aplicação em Dispositivos Eletr nicos. p. 93, 2014.
- BORATTO, M. H. et al. Effects of Solution History on Sol-Gel Processed Tin-Oxide Thin-Film Transistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 12, p. 4000–4006, 2016.
- BRECKENRIDGE, R. G.; HOSLER, W. R. Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. **Physical Review**, v. 91, n. 4, p. 793–802, 1953.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications**. 1st. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Science and Engineering of materials: An introduction**. 8th. ed. [s.l.] Jhon Willey & Sons Inc, 2012.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.

- CASALI, R. A. et al. *Ab initio* and shell model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO<sub>2</sub> under pressure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 13, p. 135404, 2013.
- CHEN, R. S. et al. Photoconductivities in anatase TiO<sub>2</sub> nanorods. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 15, 2014.
- CHIODINI, N. et al. SnO<sub>2</sub> nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: A wide-band-gap quantum-dot system. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 9, p. 1702–1704, 2002.
- CHO, I. S. et al. Highly Efficient Solar Water Splitting from Transferred TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. **Nano letters**, v. 15, n. 9, p. 5709–15, 2015.
- CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Local structure modification and phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 55, 2013.
- COFFA, S. et al. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si. **Physical Review B**, v. 49, n. 23, p. 16313–16320, 1994.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- DA SILVA CARDOSO, W.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 345–349, 2005.
- DAWAR, A L.; JOSHI, J. C. Semiconducting Transparent Thin-Films - Their Properties and Applications. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 1, p. 1–23, 1984.
- DE FREITAS BUENO, C.; DE ANDRADE SCALVI, L. V. On the electrical properties of distinct Eu<sup>3+</sup> + emission centers in the heterojunction GaAs/SnO<sub>2</sub>. **Thin Solid Films**, v. 612, p. 303–309, 2016.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.
- DEWHURST, J. K.; LOWTHER, J. E. High-pressure structural phases of titanium dioxide. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 6, p. 3673–3675, 1996.
- 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.

DOU, M.; PERSSON, C. Comparative study of rutile and anatase SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 8, p. 83703, 2013.

FELLERS, T. J.; DAVIDSON, M. W. **Introduction to Confocal Microscopy**. Disponível em: <<http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/confocal/confocalintro.html>>. Acesso em: 27 fev. 2017.

FLORIANO, E. A. et al. Evaluation of Bulk and Surfaces Absorption Edge Energy of Sol-Gel-Dip-Coating SnO<sub>2</sub> Thin Films. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 437–443, 2010.

FLORIANO, E. A. Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes de SnO<sub>2</sub> com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO<sub>2</sub>. p. 137, 2012a.

FLORIANO, E. A. **Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes de SnO<sub>2</sub> com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO<sub>2</sub>**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, 2012b.

FLORIANO, E. A. et al. Decay of photo-induced conductivity in Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films, using monochromatic light of about bandgap energy. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 164–168, 2013.

FLORIANO, E. A. et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method and periodic B3LYP simulations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5857–5865, 2014.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO<sub>2</sub>, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 88–93, 2009.

FLORIANO, E.; SCALVI, L.; SAMBRANO, J. A Theoretical Analysis of Sb<sup>5+</sup> Incorporation in Highly Doped SnO<sub>2</sub> Matrix. **Current Physical Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 15–20, 2014.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

GARZELLA, C. et al. TiO<sub>2</sub> thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 68, n. 1, p. 189–196, 2000.

GERALDO, V. et al. Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films, deposited via sol-gel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 7, p. 1410–1415, 2006.

GERALDO, V. et al. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 4265–4268, 2007.

GERALDO, V. et al. Structural Characterization of Nanocrystalline Sb-Doped SnO<sub>2</sub> Xerogels by Multiedge X-ray Absorption Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 45, p. 19206–19213, 18 nov. 2010.

GOLDSTEIN, J. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3 rd ed. [s.l.] Springer US, 2003.

GÖPEL, W.; ROCKER, G.; FEIERABEND, R. Intrinsic defects of TiO<sub>2</sub>(110): Interaction with chemisorbed O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 28, n. 6, p. 3427–3438, 1983.

GRATZEL, M. Sol-gel processed TiO<sub>2</sub> films for photovoltaic applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 22, n. 1–2, p. 7–13, 2001.

GU, Z. et al. Characteristics of sol-gel SnO<sub>2</sub> films treated by ammonia. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 159–166, 2000.

GUO, D. et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>-rich Ba-Ti-O thick films by laser chemical vapor deposition method. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 2, n. 2, p. 167–172, 2013.

GUTIÉRREZ-BÁEZ, R. et al. Effects of the SO<sub>4</sub> Groups on the Textural Properties and Local Order Deformation of SnO<sub>2</sub> Rutile Structure. **Langmuir**, v. 20, n. 10, p. 4265–4271, 2004.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

ISLAM, M. N.; HAKIM, M. O. Electron affinity and work function of polycrystalline SnO<sub>2</sub> thin film. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, p. 63–65, 1986.

JACQUEMIN, J. L.; ALIBERT, C.; DE MURCIA, M. Electrotransmission Spectra of Stannic Oxide Single Crystals near the Fundamental Threshold. **Physica Status Solidi (B)**, v. 51, n. 1,

p. K75–K76, 1972.

JACQUEMIN, J. L.; ALIBERT, C.; MURCIA, M. Electrotransmission spectra of stannic oxide single crystals near the fundamental threshold. **phys. stat. sol. (b)**, v. 75, p. 75–76, 1972.

KANAI, N. et al. Photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub> thin film stacks prepared by DC magnetron sputtering. **Vacuum surface engineering, surface instrumentation & vacuum technology**, v. 74, p. 723–727, 2004.

KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 12, n. 4, p. 602–609, 2013.

KAY, A.; GRAETZEL, M. Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 23, p. 6272–6277, 1993.

KIM, K.-S. et al. Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 138, n. 2–3, p. 229–236, 2001.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KNORR, F. J.; MERCADO, C. C.; MCHALE, J. L. Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO<sub>2</sub>: Influence of Contacting Solvent and Interphasial Electron Transfer Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO<sub>2</sub>: Influence of Contacting Solvent. **journal of phys. Chem. C**, v. 112, n. 100, p. 12786–12794, 2008.

KOCH, K. C. et al. **Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012.

LAURETO, E. et al. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 26, n. 1, p. 23, 2005.

LEE, H.-C.; HWANG, W.-S. Substrate effects on the oxygen gas sensing properties of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 1889–1897, 2006.

LI, C. R. et al. TiO<sub>2-x</sub> films prepared by ion beam assisted deposition. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 169, p. 21–25, 2000.

LI, Z. Q. et al. Electronic structure and optical properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 8, p. 1–6, 2009.

LUO, S. H. et al. Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanowires and nanobelts. **Nanotechnology**, v. 17, p. 1695–1699, 2006.

MACHADO, D. H. DE O. **INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, MORFOLÓGICAS E ELÉTRICAS DA HETEROJUNÇÃO SnO<sub>2</sub>: Ce<sup>3+</sup>/ GaAs**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2016.

MACHADO, D.; SCALVI, L.; BUENO, C. Photoluminescence of Rare-Earth Ions in the Nanocrystalline GaAs/SnO<sub>2</sub> Heterostructure and the Photoinduced Electrical Properties Related to the Interface. **Condensed Matter**, v. 2, n. 1, p. 9, 2017.

MADARÁSZ, J. et al. TG/DTA-EGA-MS studies on titania precursors with low content of organics for porous thin films of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 479–483, 2007.

MAGALHÃES, A. C.; PEREIRA, S. M. V.; XIMENES, R. **Difração de raios X e elétrons**. [s.l.: s.n.].

MANASREH, O. **Semiconductor heterojunctions and nanostructures**. New York: McGraw-Hill, 2005.

MERCADO, C. et al. Photoluminescence of dense nanocrystalline titanium dioxide thin films: effect of doping and thickness and relation to gas sensing. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, n. 7, p. 2281–8, 2011.

MIKAMI, M. et al. First-Principles Study of Titanium Dioxide: Rutile and Anatase. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 39, n. 8, p. 847–850, 2000.

MILNES, A. G.; FEUCHT, D. L. **Heterojunctions and metal semiconductor junctions**. 1. ed. New York and London: Academic Press, 1972.

- MOR, G. et al. Use of Highly-Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells. **Nano letters**, v. 6, n. 2, p. 215–218, 2006.
- MOR, G. K. et al. Transparent highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays via anodization of titanium thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 8, p. 1291–1296, 2005.
- MORAIS, E. A. et al. Rare earth centers properties and electron trapping in SnO<sub>2</sub> thin films produced by sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4840–4845, 2008a.
- MORAIS, E. A. et al. Photoluminescence of Eu<sup>3+</sup> ion in SnO<sub>2</sub> obtained by sol-gel. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 1, p. 345–349, 2008b.
- MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping of laser-induced carriers in Er-doped SnO<sub>2</sub> thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3803–3806, 2007.
- MULVANEY, P.; GRIESER, F.; MEISEL, D. Electron transfer in aqueous colloidal tin dioxide solutions. **Langmuir**, v. 6, n. 3, p. 567–572, 1990.
- NASR, M. et al. Photoluminescence: A very sensitive tool to detect the presence of anatase in rutile phase electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers. **Superlattices and Microstructures**, v. 77, p. 18–24, 2015.
- NASSAR, E. J. et al. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Quimica Nova**, v. 26, n. 5, p. 674–677, 2003.
- NEMASHKALO, A. B. et al. Electronic band structure studies of anatase TiO<sub>2</sub> thin films modified with Ag, Au, or ZrO<sub>2</sub> nanophases. **Physica Status Solidi (B)**, v. 253, n. 9, p. 1754–1764, 2016.
- NIE, X. et al. Doping of TiO<sub>2</sub> Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties. **International Journal of Photoenergy**, v. 2009, p. 1–22, 2009.
- NISAR, J. et al. TiO<sub>2</sub>-based gas sensor: A possible application to SO<sub>2</sub>. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 17, p. 8516–8522, 2013.
- OKUYA, M.; NAKADE, K.; KANEKO, S. Porous TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 70, p. 425–435, 2002.
- OLDHAM, W. G.; MILNES, A. G. n-n Semiconductor heterojunctions. **Solid-State**

**Electronics**, v. 6, n. 1962, p. 121–132, 1963.

OPENEI. **Exploration Technique: X-Ray Diffraction (XRD)**. Disponível em: <[http://en.openei.org/wiki/X-Ray\\_Diffraction\\_\(XRD\)](http://en.openei.org/wiki/X-Ray_Diffraction_(XRD))>. Acesso em: 27 fev. 2017.

PARK, Y. R.; KIM, K. J. Structural and optical properties of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> thin films: Effects of Co doping. **Thin Solid Films**, v. 484, n. 1–2, p. 34–38, 2005.

**PaveMaintenance**. Disponível em:

<<http://pavemaintenance.wikispaces.com/tio2+photocatalys++shannon>>. Acesso em: 6 nov. 2017.

PIANARO, S. A. et al. Electrical properties of the SnO<sub>2</sub>-based varistor. **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, v. 9, n. 2, p. 159–165, 1998.

PLUGARU, R.; CREMADES, A; PIQUERAS, J. The effect of annealing in different atmospheres on the luminescence of polycrystalline TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 2, p. S261–S268, 2004.

RAI, R.; SENGUTTUVAN, T. D.; LAKSHMIKUMAR, S. T. Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO<sub>2</sub>. **Computational Materials Science**, v. 37, n. 1–2, p. 15–19, 2006.

RAMOS JR, R. DE A. et al. Emission Properties Related to Distinct Phases of Sol-Gel Dip-Coating Titanium Dioxide, and Carrier Photo-Excitation in Different Energy Ranges. **Materials Research**, v. 20, p. 866–873, 2017.

RAVARO, L. P. et al. Caracterização de contatos metálicos em filmes finos de SnO<sub>2</sub>:Er obtidos de soluções precursoras viscosas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 2, p. 83–88, 2006.

RAVARO, L. P. et al. Raman and photoluminescence of Er<sup>3+</sup>-doped SnO<sub>2</sub> obtained via the sol-gel technique from solutions with distinct pH. **Optical Materials**, v. 33, n. 1, p. 66–70, 2010.

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 SnO<sub>2</sub> thin films obtained via sol-gel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 9, p. 1312–1316, 2009.

RAY, S. C.; KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent

semiconducting films deposited by the dip-coating technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 102, n. 1–2, p. 73–80, 1998.

REYES-CORONADO, D. et al. Phase-pure TiO(2) nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.

SANON, G.; RUP, R.; MANSINGH, A. Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO<sub>2</sub>) films. **Physical Review B**, v. 44, n. 11, p. 5672–5680, 1991.

SANTOS, J. C. **Deposição e Caracterização de Filmes Finos de GaAs e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para utilização em transistores**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2009.

SATOH, N.; NAKASHIMA, T.; YAMAMOTO, K. Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania. **Scientific reports**, v. 3, p. 1959, 2013.

SCALVI, L. V. A.; DEGANI, M. H. Substitutional donor related states and au/ge/ni contacts to al<sup>x</sup>ga<sup>1-x</sup>as. **Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties**, v. 68, n. 5, 1993.

SCANLON, D. O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. **Nature Materials**, v. 12, p. 798–801, 2013a.

SCANLON, D. O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p. 798–801, 2013b.

SELMAN, A. M.; HASSAN, Z.; HUSHAM, M. Structural and photoluminescence studies of rutile TiO<sub>2</sub> nanorods prepared by chemical bath deposition method on Si substrates at different pH values. **Measurement**, v. 56, p. 155–162, 2014.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SIVAKUMAR, S. et al. Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate. **Materials Letters**, v. 57, n. 2, p. 330–335, 2002.

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

SMITH, D. L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw Hill, 1995.

- SOMMER, N.; HUPKES, J.; RAU, U. Field Emission at Grain Boundaries: Modeling the Conductivity in Highly Doped Polycrystalline Semiconductors. **Physical Review Applied**, v. 5, n. 2, p. 1–22, 2016.
- SONAWANE, R. S.; HEGDE, S. G.; DONGARE, M. K. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 3, p. 744–750, 2003.
- SU, C.; HONG, B. Y.; TSENG, C. M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. **Catalysis Today**, v. 96, n. 3, p. 119–126, 2004.
- SUN, Y. et al. High Anatase-Rutile Transformation Temperature of Anatase Titania Nanoparticles Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. **Applied Physics**, v. 41, n. 8, p. 945–948, 2002.
- SUNDARAM, K. B.; BHAGAVAT, G. K. Optical absorption studies on tin oxide films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 14, p. 921–5, 1981.
- SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert Law. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 7, p. 333, 1962.
- SZE, S. M. **Modern semiconductor device physics**. [s.l.] John Wiley, 1998.
- TANG, H. et al. Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 4, p. 2042–2047, 1994a.
- TANG, H. et al. Optical properties of anatase (TiO<sub>2</sub>). **Solid State Communications**, v. 92, n. 3, p. 267–271, out. 1994b.
- TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; ROGER, J. A. Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 295, n. 1–2, p. 95–100, fev. 1997.
- TRINO, L. D. **Densenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos para células solares sensibilizadas**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, 2014.
- WANG, H.; ROGACH, A. L. Hierarchical SnO<sub>2</sub> Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. **Chemistry of Materials**, p. 130905124016006, 2013.
- WANG, X. et al. Trap states and carrier dynamics of TiO<sub>2</sub> studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12,

n. 26, p. 7083, 2010.

WANG, X. et al. Aligned Epitaxial SnO<sub>2</sub> Nanowires on Sapphire: Growth and Device Applications. **Nano Letters**, v. 14, n. 6, p. 3014–3022, 11 jun. 2014.

WATSON, J.; IHOKURA, K.; COLES, G. S. V. The tin dioxide gas sensor. **Meas. Sci. Technol.**, v. 4, n. 7, p. 711–719, 1993.

WATSON, S. S. et al. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, n. 1, p. 213–220, 2003.

WEI, D. et al. Rational design of SnO<sub>2</sub> aggregation nanostructure with uniform pores and its supercapacitor application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 8, p. 6143–6147, 2015.

WHAITES, E. **Essentials of Dental Radiography and Radiology**. 3rd. ed. New York: Churchill Livingstone, 2002.

ZENG, W.; LIU, T.; WANG, Z. Impact of Nb doping on gas-sensing performance of TiO<sub>2</sub> thick-film sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 166–167, p. 141–149, 2012.

ZHANG, J. et al. UV Raman Spectroscopic Study on TiO<sub>2</sub>. II. Effect of Nanoparticle Size on the Outer/Inner Phase Transformations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 5, p. 1698–1704, 2009.