

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
FÍSICA

Deposição e caracterização de filmes finos de  
 $\text{TiO}_2$  dopados com Ag via o método sol-gel.

Marcos Paulo Cyrillo da Silva

Itajubá, 03 de Julho de 2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
FÍSICA**

**Marcos Paulo Cyrillo da Silva**

**Deposição e caracterização de filmes finos de  
TiO<sub>2</sub> dopados com Ag via o método sol-gel.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

**Área de Concentração: Matéria Condensada**

**Orientador: Prof. Dr. Danilo Roque Huanca  
Coorientador: Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira**

**03 de Julho de 2023  
Itajubá**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
FÍSICA

Deposição e caracterização de filmes finos de  
 $\text{TiO}_2$  dopados com Ag via o método sol-gel.

Marcos Paulo Cyrillo da Silva

Dissertação aprovada por banca examinadora em  
03 de Julho de 2023, conferindo ao autor o título  
de **Mestre em Física.**

***Banca Examinadora:***

Profa. Dra. Suelen de Castro

Prof. Dr. Wagner Souza Machado

Itajubá

2023

---

Marcos Paulo Cyrillo da Silva

Deposição e caracterização de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  dopados com Ag via o método sol-gel/ Marcos Paulo Cyrillo da Silva. – Itajubá, 03 de Julho de 2023-  
113 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Danilo Roque Huanca

Dissertação (Mestrado)

Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

Programa de pós-graduação em Física, 03 de Julho de 2023.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. I. Orientador. II. Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

CDU 07:181:009.3

---

Marcos Paulo Cyrillo da Silva

## **Deposição e caracterização de filmes finos de $\text{TiO}_2$ dopados com Ag via o método sol-gel**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

Trabalho aprovado. Itajubá, 03 de Julho de 2023:

---

**Prof. Dr. Danilo Roque Huanca**  
Orientador

---

**Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira**  
Coorientador

---

**Profa. Dra. Suelen de Castro**

---

**Prof. Dr. Wagner Souza Machado**

Itajubá  
03 de Julho de 2023

# Agradecimentos

Aos meus pais, Maria e Aldemir, por todo o suporte e afeto dados ao longo desta pesquisa e em todas as outras fases de minha vida. Por me ensinarem que a humildade e o trabalho constante são os melhores caminhos para alcançar aquilo que se almeja. À minha avó, Maria, e meu tio, Paulo, que torcem por mim e se preocupam comigo.

Em especial, agradeço a meu avô, José, e minha tia, Marlene, pessoas que perdi durante a escrita desta dissertação, e que fazem tanta falta. Agradeço pelo cuidado, amor e carinho que tiveram e sei que de algum lugar ainda têm por mim.

Aos professores Dr. Danilo Roque Huanca e Dr. Adhimar Flávio Oliveira pela orientação, paciência e por tudo o que me foi ensinado. Obrigado pelo período que trabalhamos juntos, pela amizade criada e também pela dedicação na correção deste trabalho e de outros que foram apresentados ao longo deste período. Agradeço também aos demais professores do programa de pós-graduação por proporcionarem a construção do conhecimento de forma coerente e edificante.

Aos amigos, alguns de longa data e outros que cultivei durante o período desta pesquisa. Obrigado por fazê-lo mais leve.

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro, incentivo fundamental que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

*"Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade."*

*Marie Curie*

# Resumo

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um material semicondutor amplamente estudado devido às suas excelentes propriedades ópticas e catalíticas que o tornam um excelente material para aplicações, tais como sensores, revestimentos antibactericidas e células fotovoltaicas. No presente trabalho, estudou-se o efeito da prata como elemento dopante do  $\text{TiO}_2$ , considerando as propriedades ópticas e elétricas de camadas de filmes finos depositados em substratos de vidro, ITO e silício cristalino tipo p e tipo n. A junção desses filmes com os diferentes substratos deu lugar à formação de heteroestruturas com comportamento elétrico semelhante aos diodos de junção, porém fortemente dependente das concentração de Ag usada como dopante. A deposição dos filmes ocorreu por meio do método sol-gel de micelas reversas, em que a solução foi preparada por meio da mistura de tetrabutóxido de titânio, xileno e Triton X-100 na qual foi incluído o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) em concentrações de 0,1%, 0,5% e 1%. A análise óptica da solução sol-gel de  $\text{TiO}_2$  via absorbância na região ultravioleta (UV) indica que a inclusão de Ag promove a diminuição do seu *band gap*, variando de  $(3,4 \pm 0,2)$  eV a  $(1,88 \pm 0,02)$  eV, bem como a formação de nanopartículas de prata com diâmetro efetivo entre 30 a 34 nm e concentração variando de  $0,44 \times 10^{12}$  até  $1,33 \times 10^{12}$  partículas/ml quando  $\text{AgNO}_3$  em concentrações de 0% a 1,0%, respectivamente, é incluído na solução. Anterior à deposição dos filmes, os substratos foram preparados por meio da limpeza com solução aquosa de ácido sulfúrico, seguido de uma rápida imersão em ácido fluorídrico. Para o caso do silício, uma solução aquosa baseada em amônio foi empregada para a remoção de contaminantes orgânicos. Após limpeza, os substratos de silício foram oxidadas termicamente a 900 °C. Os filmes depositados também passaram por um tratamento térmico, mas desta vez a temperatura de sinterização foi de 450 °C e 550 °C. A caracterização óptica desses filmes via absorbância UV indica que os *band gaps* ópticos variam de 2,8 a 3,6 eV, para uma transição indireta, ao passo que para uma transição direta a variação é de 3,5 a 3,9 eV. O tamanho das nanopartículas apresenta a mesma tendência observada na solução sol-gel e sua variação também afeta o *band gap*. De acordo com a análise química via espectrometria no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS), após a sinterização, os filmes são basicamente composto pela fase anatase. Já a caracterização morfológica indica a formação de filmes com espessura média de 1  $\mu\text{m}$  e partículas com diâmetro de até 10  $\mu\text{m}$ , em adição às aquelas de diâmetro nanométrico da solução sol-gel de  $\text{TiO}_2$ . No que diz respeito aos resultados da caracterização elétrica, concluiu-se que a prata como elemento dopante fornece elétrons à matriz de  $\text{TiO}_2$ , no caso do substrato de silício tipo n ela promove o aumento da condutividade e diminuição da resistência elétrica, por outro lado, o comportamento oposto é observado para o substrato de ITO. Esse comportamento oposto também é observado nas heteroestruturas formadas por  $\text{TiO}_2$ /silício tipo p por conta da recombinação entre elétrons fornecidos pela prata e

as lacunas provenientes do substrato de silício tipo p. Como consequência da dopagem, como já mencionado, a concentração de elétrons na junção de  $\text{TiO}_2$ /silício tipo n aumenta, ao passo que esta reduz quando o substrato de silício é do tipo p, como mostrado pela análise Mott-Schottky. Finalmente, a respeito do substrato utilizado para a deposição do  $\text{TiO}_2$ , o efeito da prata é aumentar a altura da barreira Schottky associadas às junções do dispositivo.

**Palavras-chaves:** Dióxido de Titânio. Sol-gel. Prata. Caracterização. Silício. ITO. Vidro.

# Abstract

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is a highly investigated semiconductor material renowned for its exceptional optical and catalytic properties, making it an ideal candidate for various applications, including sensors, antibacterial coatings, and photovoltaic cells. In this study, it was investigated the effect of silver (Ag) doping on the optical and electrical characteristics of thin film layers composed of TiO<sub>2</sub> deposited on glass, indium tin oxide (ITO), as well as p-type and n-type crystalline silicon substrates. This doping process led to the formation of heterostructures exhibiting electrical behavior like the junction diodes, with the specific characteristics strongly dependent on the concentration of Ag used as a dopant. The deposition of these films was accomplished through the reverse micelle sol-gel method. For this purpose, a solution was prepared by combining titanium tetrabutoxide, xylene, and Triton X-100. To introduce Ag as a dopant, silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) was incorporated into the solution at concentrations of 0.1%, 0.5%, and 1%. The optical analysis of the TiO<sub>2</sub> sol-gel solution through absorbance measurements in the ultraviolet (UV) region, it was observed that the inclusion of Ag resulted in a decrease in the material's band gap. The band gap values ranged from  $(3.4 \pm 0.2)$  to  $(1.88 \pm 0.02)$  eV, indicating a significant reduction caused by the presence of Ag. Additionally, the inclusion of Ag facilitated the formation of silver nanoparticles within the films. These nanoparticles exhibited an effective diameter ranging from 30 to 34 nm, and their concentration varied from  $0.44 \times 10^{12}$  to  $1.33 \times 10^{12}$  particles/ml insofar the concentration of AgNO<sub>3</sub> increased from 0% to 1.0%, respectively. Prior to the deposition of the films, thorough substrate preparation was conducted. The substrates underwent a cleaning process involving an aqueous solution of sulfuric acid, followed by a brief immersion in hydrofluoric acid. In the case of silicon substrates, an ammonium-based aqueous solution was employed to eliminate organic contaminants. Subsequently, the silicon substrates were subjected to thermal oxidation at 900 °C. The deposited films underwent a similar treatment, with sintering temperatures set at 450 °C and 550 °C. The optical characterization of these films, conducted through UV absorbance measurements, revealed variations in the optical band gap depending on the type of transition. For an indirect transition, the band gap ranged from 2.8 to 3.6 eV, while for a direct transition, it fell between 3.5 and 3.9 eV. Notably, the size of the nanoparticles displayed a similar trend to that observed in the sol-gel solution. Furthermore, the size variation of nanoparticles influenced the band gap in a manner consistent with the aforementioned observations. Chemical analysis utilizing techniques such as infrared spectrometry (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS) was performed to examine the films following sintering. The results indicated that the films primarily consisted of the anatase phase. Morphological characterization further revealed the formation of films with an average thickness of 1 μm, along with particles measuring up to 10 μm in size, in addition to the

nanometric-sized particles of the sol-gel solution of  $\text{TiO}_2$ . On the other side, the electrical characterization results revealed interesting findings regarding the impact of silver doping on the properties of the  $\text{TiO}_2$  matrix. When silver is introduced as a dopant, it supplies electrons to the  $\text{TiO}_2$  matrix. In the case of n-type silicon substrate, it enhances conductivity and reduces electrical resistance. Conversely, an opposite behavior is observed for the ITO substrate. However, a distinct behavior is observed in the heterostructures formed by  $\text{TiO}_2$ /p-type silicon. In this case, the introduction of silver causes the recombination of electrons provided by silver with holes in the p-type silicon, resulting in an opposite effect. As a result, the electrical resistance increases in the  $\text{TiO}_2$ /p-type silicon heterostructures. The doping-induced changes are further elucidated by Mott-Schottky analysis. Consistent with our previous observations, the concentration of electrons in the  $\text{TiO}_2$ /n-type silicon junction increases due to doping, while it decreases when the substrate is p-type silicon. This behavior is captured by the Mott-Schottky analysis, which provides valuable insights into the changes in electron concentration at the junction interfaces. Lastly, regardless of the substrate used for  $\text{TiO}_2$  deposition, the presence of silver as a dopant leads to an increase in the height of the Schottky barrier associated with the junctions of the device, indicating a significant influence on the overall electronic properties.

**Key-words:** Titanium Dioxide. Sol-gel. Silver. Characterization. Silicon. ITO. Glass.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Estruturas cristalinas do $\text{TiO}_2$ . Retirado e adaptado de [1] . . . . .	24
Figura 2 – Dopantes que inibem a transformação de fase de anatase para rutilo. Retirado e adaptado de [2]. . . . .	24
Figura 3 – Dopantes que promovem transformação de fase de anatase para rutilo. Retirado e adaptado de [2]. . . . .	25
Figura 4 – Representação esquemática de uma micela reversa. Adaptado de [3]. . . . .	27
Figura 5 – Estrutura de bandas de energia para o silício. Adaptado de [4]. . . . .	29
Figura 6 – Estrutura de bandas de energia para o $\text{TiO}_2$ rutilo e anatase. Adaptado de [5]. . . . .	29
Figura 7 – Níveis de energia de diferentes materiais dopantes em silício. Adaptado de [6]. . . . .	31
Figura 8 – Exemplo da obtenção de $E_g$ por meio da extrapolação da curva de ajuste na região linear do gráfico de Tauc. Autoria própria. . . . .	34
Figura 9 – Representação gráfica do plot de Nyquist. Adaptado de [7]. . . . .	36
Figura 10 – Representação de uma célula de Randles simplificada. Adaptado de [8]	37
Figura 11 – Comportamento da curva Mott-Schottky para semicondutores do tipo p e tipo n. Adaptado de [9]. . . . .	39
Figura 12 – Curva semilogarítmica I-V de um diodo. Adaptado de [10]. . . . .	43
Figura 13 – Organograma do processo de síntese e dopagem da solução de $\text{TiO}_2$ . Autoria própria. . . . .	46
Figura 14 – Espectro via FTIR para os reagentes utilizados na solução de $\text{TiO}_2$ . . . . .	54
Figura 15 – Espectro via FTIR para as soluções de $\text{TiO}_2$ com diferentes concentra- ções de Ag. . . . .	55
Figura 16 – (16a) Ajuste realizado a partir do método de Tauc para a obtenção dos <i>band gaps</i> ópticos das soluções de $\text{TiO}_2$ considerando uma transi- ção indireta ( $n = 1/2$ ) e (16b) <i>band gaps</i> encontrados em função da concentração de Ag. . . . .	56
Figura 17 – Parâmetros obtidos a partir do espectro de absorvância para a solução e solução depositada em ITO e vidro, sendo (a) espectros de absorvância para as soluções dopadas com prata, (b) diâmetros das nanopartículas, (c) concentração das nanopartículas por ml e (d) diâmetro das nano- partículas para as amostras com substrato de vidro . . . . .	57
Figura 18 – Micrografias via MEV das superfícies das amostras (18a) p-Si  $\text{TiO}_2$ +Ag(0%), com aumento de 5000X, e (18b) n-Si  $\text{TiO}_2$ +Ag(0%), com aumento de 500X e um inserte de 3000X . . . . .	59

Figura 19 – Histograma com a distribuição dos diâmetros dos defeitos formados na superfície do filme fino de $\text{TiO}_2$ na micrografia da amostra $\text{n-Si TiO}_2+\text{Ag}(0\%)$ .	60
Figura 20 – Micrografias via MEV das superfícies das amostras (20a) $\text{p-Si TiO}_2+\text{Ag}(0,5\%)$ e (20b) $\text{n-Si TiO}_2+\text{Ag}(0,5\%)$ .	61
Figura 21 – Histograma com a distribuição dos diâmetros das partículas das micrografias das amostras (21a) $\text{p-Si TiO}_2+\text{Ag}(0,5\%)$ e (21b) $\text{n-Si TiO}_2+\text{Ag}(0,5\%)$ .	61
Figura 22 – Imagens via MEV das seções transversais das amostras (22a) $\text{p-Si TiO}_2+\text{Ag}(0\%)$ , (22b) $\text{n-Si TiO}_2+\text{Ag}(1\%)$ , (22c) $\text{p-Si TiO}_2+\text{Ag}(1\%)$ região 1 e (22d) $\text{p-Si TiO}_2+\text{Ag}(1\%)$ região 2.	62
Figura 23 – Elementos químicos presentes na amostra $\text{p-Si TiO}_2+\text{Ag}(0\%)$ por meio do mapa de distribuição de elementos químicos e imagem inserida do espectro de distribuição.	63
Figura 24 – Espectro dos elementos químicos presentes na amostra $\text{n-Si TiO}_2+\text{Ag}(0\%)$ .	64
Figura 25 – Elementos químicos presentes na amostra $\text{p-Si TiO}_2+\text{Ag}(0,5\%)$ por meio do mapa de distribuição de elementos químicos e imagem inserida do espectro de distribuição.	65
Figura 26 – Elementos químicos presentes na amostra $\text{n-Si TiO}_2+\text{Ag}(0,5\%)$ por meio do mapa de distribuição de elementos químicos e imagem inserida do espectro de distribuição.	65
Figura 27 – Espectro via DRX para as amostras com substrato de silício tipo p.	67
Figura 28 – Espectro via DRX para as amostras com substrato de silício tipo n.	68
Figura 29 – Espectro via FTIR para as amostras com substrato de silício tipo p.	69
Figura 30 – Espectro via FTIR para as amostras com substrato de silício tipo n.	69
Figura 31 – Obtenção dos <i>band gap</i> para uma transição indireta ( $n = 1/2$ ), via Kubelka-Munk, das amostras com substrato de silício (31a) e método de Tauc para as amostras com substrato ITO e vidro (31b).	70
Figura 32 – Obtenção dos <i>band gap</i> para uma transição direta ( $n = 2$ ), via Kubelka-Munk para as amostras com substrato de silício (32a) e método de Tauc para as amostras com substrato ITO e vidro (32b).	71
Figura 33 – Histograma obtido por meio dos valores dos <i>band gap</i> ópticos das amostras, para uma transição direta ( $n = 2$ ).	72
Figura 34 – Histograma obtido por meio dos valores dos <i>band gap</i> ópticos das amostras, para uma transição indireta ( $n = 1/2$ ).	73
Figura 35 – Relação dos <i>band gaps</i> em função da concentração de Ag, considerando uma transição indireta ( $n = 1/2$ ).	74
Figura 36 – Diagrama esquemático das amostras com substrato de silício e ITO.	75
Figura 37 – Curvas de corrente-tensão para as amostras com substrato de silício tipo p.	77

Figura 38 – Curvas de corrente-tensão para as amostras com substrato de silício tipo p. . . . .	77
Figura 39 – Valores dos potenciais barreira encontrados para cada uma das interfaces das amostras com substrato de silício tipo p. . . . .	78
Figura 40 – Curvas características de corrente-tensão para as amostras com substrato de silício tipo n. . . . .	81
Figura 41 – Curvas características de corrente-tensão ajustadas para as amostras com substrato de silício tipo n. . . . .	81
Figura 42 – Valores dos potenciais barreira encontrados para cada uma das interfaces das amostras com substrato de silício tipo n. . . . .	82
Figura 43 – Curvas características de corrente-tensão para as amostras com substrato de ITO. . . . .	83
Figura 44 – Curvas características de corrente-tensão para as amostras com substrato de ITO. . . . .	84
Figura 45 – Valores dos potenciais barreira encontrados para cada uma das interfaces das amostras com substrato de ITO. . . . .	85
Figura 46 – Modelo utilizado para a análise via espectroscopia de impedância eletroquímica. . . . .	86
Figura 47 – Gráfico de Nyquist para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n. . . . .	87
Figura 48 – Diagrama de Bode de Fase para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n. . . . .	88
Figura 49 – Diagrama de Bode de Módulo para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n. . . . .	90
Figura 50 – Gráficos de Bode Fase e Módulo para as amostras com substrato de ITO. . . . .	91
Figura 51 – Capacitância efetiva e resistência total calculadas para as amostras com substrato de ITO. . . . .	92
Figura 52 – Ajuste realizado nas curvas de Mott-Schottky para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n. . . . .	93
Figura 53 – Curvas de Mott-Schottky para as amostras com substrato de silício (53a) tipo p e (53b) tipo n. . . . .	94
Figura 54 – Ajuste realizado nas curvas de Mott-Schottky para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n. . . . .	94

# Lista de tabelas

Tabela 2 – Propriedades físicas e estruturais das fases anatase, rutilo e bruquita [1, 2, 11, 12]. . . . .	25
Tabela 3 – Elementos utilizados em um circuito equivalente e suas respectivas impedâncias. . . . .	37
Tabela 4 – Frações dos reagentes utilizados para preparação do TiO <sub>2</sub> via o método sol-gel por micelas reversas. . . . .	45
Tabela 5 – Nomes escolhidos para as amostras com substratos de silício e ITO. . . . .	51
Tabela 6 – Nomes escolhidos para as amostras com substrato de vidro. . . . .	52
Tabela 7 – Composição química da amostra p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) obtida via EDS. . . . .	64
Tabela 8 – Composição química da amostra n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) obtida via EDS. . . . .	64
Tabela 9 – Composição química pontual da amostra p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) obtida via EDS. . . . .	66
Tabela 10 – Composição química da amostra n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) obtida via EDS. . . . .	66
Tabela 11 – Valores de $\eta$ e $\phi_b$ encontrados por meio do ajuste das curvas I-V para as amostras com substrato de silício tipo p. . . . .	80
Tabela 12 – Valores de $\eta$ e $\phi_b$ encontrados por meio do ajuste das curvas I-V para as amostras com substrato de silício tipo n. . . . .	83
Tabela 13 – Valores de $\eta$ e $\phi$ encontrados através do ajuste das curvas de corrente - tensão para as amostras com substrato de ITO. . . . .	84
Tabela 14 – Parâmetros via EIE obtidos por meio do ajuste realizado nas curvas de Nyquist e Bode para as amostras com substrato de silício. . . . .	89
Tabela 15 – Relação entre concentração de portadores, substrato empregado e variação da concentração de portadores com relação às amostras sem dopagem. . . . .	95
Tabela 16 – <i>Band gap</i> óptico das amostras obtidos via métodos Kubelka-Munk e Tauc para uma transição direta. . . . .	101
Tabela 17 – <i>Band gap</i> óptico das amostras obtidos via métodos Kubelka-Munk e Tauc para uma transição indireta. . . . .	102

# Lista de abreviaturas e siglas

BC	Banda de Condução	28
BV	Banda de Valência	28
CPE	Elemento de Fase Constante, <i>Constant Phase Element</i>	37
DRX	Espectroscopia por Difração de Raios-X	50
EDAA	Evolução Diferencial com Parâmetros Auto-Adaptativos	76
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia	50
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	50
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	50
I-V	Curvas de Corrente-Tensão	50
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> , Óxido de Estanho-Índio	46
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	50
RCE	Região de Carga Espacial	42
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá	51
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visível	50



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Dióxido de Titânio</b>	<b>23</b>
2.1.1	Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub>	23
2.1.2	Atividade fotocatalítica do TiO <sub>2</sub>	25
2.1.3	Métodos de Síntese	26
2.1.3.1	Processo Sol-gel de Micelas Reversas	27
<b>2.2</b>	<b>Semicondutores intrínsecos e extrínsecos</b>	<b>28</b>
<b>2.3</b>	<b>Método de Tauc e função de Kubelka-Munk</b>	<b>33</b>
<b>2.4</b>	<b>Caracterização elétrica no regime alternado</b>	<b>35</b>
2.4.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	35
2.4.2	Método Mott-Schottky	38
<b>2.5</b>	<b>Caracterização elétrica no regime contínuo</b>	<b>40</b>
2.5.1	Curvas de Corrente-Tensão	40
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>45</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese do TiO<sub>2</sub>, via Micelas Reversas</b>	<b>45</b>
<b>3.2</b>	<b>Preparação dos substratos</b>	<b>46</b>
3.2.1	Limpeza inicial	47
3.2.1.1	Substratos de silício tipo p e tipo n	47
3.2.1.2	Substrato de ITO	47
3.2.1.3	Substrato de vidro	48
3.2.2	Oxidação térmica dos substratos	48
<b>3.3</b>	<b>Formação das heterojunções</b>	<b>48</b>
3.3.1	Deposição da solução de TiO <sub>2</sub> nos substratos	48
3.3.2	Tratamento térmico das amostras	49
3.3.3	Contatos elétricos	49
3.3.4	Nomeação das amostras	49
<b>3.4</b>	<b>Caracterizações</b>	<b>50</b>
3.4.1	Caracterizações estruturais e químicas	50
3.4.2	Caracterização óptica	51
3.4.3	Caracterizações elétricas	52
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização da solução de TiO<sub>2</sub></b>	<b>53</b>

4.1.1	Caracterização via espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	53
4.1.2	Espectroscopia Ultravioleta-Visível . . . . .	56
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos filmes depositados nos substratos: heteroestruturas</b> . . . . .	<b>59</b>
4.2.1	Caracterização estrutural e química . . . . .	59
4.2.1.1	Caracterização via microscopia eletrônica de varredura (MEV) . . . . .	59
4.2.1.2	Caracterização via espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) . . . . .	63
4.2.1.3	Caracterização via espectroscopia por difração de raios-X (DRX) . . . . .	66
4.2.1.4	Caracterização via espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	68
4.2.2	Caracterização óptica . . . . .	69
4.2.2.1	Espectroscopia Ultravioleta-Visível . . . . .	70
4.2.3	Caracterização Elétrica no regime contínuo . . . . .	74
4.2.3.1	Curvas de Corrente-Tensão . . . . .	74
4.2.3.2	Substrato de silício tipo p . . . . .	76
4.2.3.3	Substrato de silício tipo n . . . . .	80
4.2.3.4	Substrato de ITO . . . . .	83
4.2.4	Caracterização elétrica no regime alternado . . . . .	86
4.2.4.1	Espectroscopia de Impedância . . . . .	86
4.2.4.2	Substrato de ITO . . . . .	90
4.2.4.3	Mott-Schottky . . . . .	92
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	<b>97</b>
	 <b>APÊNDICES</b>	 <b>99</b>
	<b>APÊNDICE A – MEDIDAS DO <i>BAND GAP</i> ÓPTICO DO <math>\text{TiO}_2</math></b> . . . . .	<b>100</b>
	<b>APÊNDICE B – O MÉTODO DE EVOLUÇÃO DIFERENCIAL AUTO-ADAPTATIVO APLICADO NO AJUSTE DE CURVAS I-V</b> . . . . .	<b>103</b>
	 <b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	 <b>105</b>

# 1 Introdução

O  $\text{TiO}_2$  (Dióxido de Titânio) é um material semicondutor amplamente estudado no atual estado da arte [1, 2]. A partir das pesquisas iniciais com o  $\text{TiO}_2$ , que incluem o seu uso como anodo em uma célula fotocatalítica para decomposição da água [13], se dedicam diversos esforços para estudar suas propriedades físicas e químicas com o intuito de aplicá-las em diversos campos tecnológicos. A alta atividade do  $\text{TiO}_2$ , juntamente com sua boa estabilidade, não-toxicidade e baixo custo fazem com que esse material seja altamente promissor em aplicações nos campos de energias renováveis, bio e quimiossensores e até mesmo no campo da proteção ambiental [14, 15].

O  $\text{TiO}_2$  é encontrado na natureza sob três formas alotrópicas (polimórficas). O  $\text{TiO}_2$  fase rutilo é a mais estável e formada sob altas temperaturas ( $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ). O  $\text{TiO}_2$  fase anatase é metaestável e formada sob temperaturas mais baixas (450 a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ) [16, 17], embora suas características possam variar quando se tem partículas em escala nanométrica. Uma terceira fase do  $\text{TiO}_2$  é a broquita, considerada instável [18].

Parte dos estudos realizados possuem como objetivo aprimorar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , que se encontra limitada devido ao seu elevado valor de *band gap*, (3,2 eV para a fase anatase e 3,0 eV para a fase rutilo [18]), o que o torna ineficiente para absorver luz visível. Nessas condições, a excitação de pares elétron-lacuna, que são os principais agentes dos processos fotocatalíticos, não ocorre. Portanto, é necessário buscar a integração do  $\text{TiO}_2$  com outros materiais, a fim de melhorar sua absorção na faixa da luz visível. Essa integração é conhecida como dopagem e tem como objetivo introduzir estados energéticos de impureza dentro da banda proibida, possibilitando assim uma resposta aprimorada em diferentes regiões do espectro luminoso, aumentando sua atividade fotocatalítica.

Considerando que a atividade fotocatalítica está relacionada com a conversão de energia luminosa em energia química, busca-se melhorar sua eficiência por meio da fotogeração de pares elétron-lacuna [19]. A literatura [2] reporta a dopagem de diversos materiais, entretanto, se observa que alguns desses elementos dopantes podem promover ou inibir a mudança de fase de anatase para rutilo. Isto significa que encontrar o elemento dopante que satisfaça os requisitos exigidos para as diferentes aplicações do  $\text{TiO}_2$  requer um estudo detalhado. Em particular, sabe-se que a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com Ag (Prata) aumenta sua atividade fotocatalítica devido ao aprimoramento da fotogeração dos pares elétron-lacuna que a prata proporciona [20]. Além de sua excelente atividade fotocatalítica, uma das justificativas para seu uso com o  $\text{TiO}_2$  está relacionada ao seu baixo custo em comparação com os outros metais nobres.

Além disso, sabe-se que o  $\text{TiO}_2$  é um material com excelentes propriedades físico-químicas, e que apresenta crescente demanda para o desenvolvimento de dispositivos com potenciais aplicações tecnológicas [2] e ambientais [21], como já comentado. Isso é estimulado por sua química singular, como a possibilidade do desenvolvimento de células sensibilizadas por corantes [22], de fotocatalisadores para a degradação da água e poluentes do ar, de sensores de gás e materiais fotoluminescentes, além de ser bastante promissor na tecnologia de óxidos condutores transparentes [2]. Alguns resultados sobre o estudo das suas propriedades físicas e químicas de cada uma de suas fases cristalinas, principalmente anatase e rutilo, têm permitido a fabricação de modernos dispositivos industriais [23]. Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  rutilo são utilizados como revestimentos ópticos em espelhos multicamadas, espelho antinebuloso e revestimentos de vidro [24]. A fase anatase é bem conhecida por suas aplicações químicas no campo de fotoquímica em células solares, células fotovoltaicas e processos fotocatalíticos que utilizam materiais semicondutores para decomposição de materiais orgânicos em água ou ar [25].

Ainda sobre os esforços para aumentar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , diferentes estudos [26] têm sido realizados no intuito de fabricar heteroestruturas que permitam, além da fotogeração de pares elétron-lacuna, a separação desses pares. Essa separação tem influência direta na atividade fotocatalítica do material [27]. Nesse sentido, a busca por heteroestruturas com diferentes substratos torna-se de grande importância, uma vez que os substratos atuam diretamente na integração com o  $\text{TiO}_2$ , fornecendo portadores de carga que atuarão na fotogeração ou separação dos pares elétron-lacuna.

Sendo assim, buscando promover a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  com diferentes tipos de substrato, o objetivo geral deste trabalho tem como princípio a preparação e a realização das caracterizações estrutural, óptica e elétrica de diferentes heteroestruturas compostas por substratos de silício tipo p, silício tipo n, vidro e ITO, nos quais é depositada uma fina camada de  $\text{TiO}_2$  dopado com  $\text{AgNO}_3$  (Nitrato de Prata) em diferentes concentrações, com a finalidade de se estudar as características ópticas e elétricas dessas heteroestruturas.

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos, sendo o Capítulo 1 uma breve introdução ao tema abordado. No Capítulo 2, é feita uma revisão sobre as características e propriedades do  $\text{TiO}_2$ , seus principais métodos de síntese, além de uma revisão sobre as principais técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho. O Capítulo 3 traz a abordagem metodológica empregada, detalhando os processos de fabricação de todas as amostras presentes nessa dissertação, ele sintetiza desde a limpeza dos substratos, passando por sua oxidação, até a deposição do  $\text{TiO}_2$  e a colocação dos contatos elétricos. O Capítulo 4 está dedicado à discussão dos resultados, ele passa pelos resultados obtidos por meio das caracterizações estrutural e química, evidenciando a composição das amostras e também traz as discussões das caracterizações óptica e elétrica, mostrando a interação

---

do  $\text{TiO}_2$ , do  $\text{AgNO}_3$  e dos diferentes substratos empregados. Por fim, o Capítulo 5 traz as principais conclusões obtidas nessa pesquisa, compilando as informações dos capítulos anteriores.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Dióxido de Titânio

O  $\text{TiO}_2$ , também conhecido como óxido de titânio (IV), pertence ao grupo dos óxidos de metais de transição. Ele é um semicondutor multifuncional que apresenta boa estabilidade química, ausência de toxicidade, resistência à corrosão e ótimas características físico-químicas que permitem seu emprego em dispositivos fotocatalisadores. Suas aplicações vão desde revestimentos antibactericidas, passando pelo tratamento de efluentes líquidos e gasosos até dispositivos eletrônicos como células fotovoltaicas, o que torna o  $\text{TiO}_2$  um material amplamente estudado [2, 21, 22].

#### 2.1.1 Estruturas cristalinas do $\text{TiO}_2$

É possível encontrar o  $\text{TiO}_2$  em três diferentes fases cristalinas conhecidas: anatase, rutilo e bruquita. Essas estruturas, mostradas na Figura 1, apresentam entre si propriedades físico-químicas distintas. Dentre essas três fases polimórficas, a forma termodinamicamente mais estável é a rutilo, enquanto a anatase e bruquita são metaestáveis e se transformam em rutilo quando tratadas termicamente acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [28].

Em relação à estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ , essa é constituída por cadeias de octaedros em que cada átomo de Ti (Titânio) é ligado a 6 átomos de O (Oxigênio). A célula unitária da fase anatase é tetragonal e contém 4 moléculas de  $\text{TiO}_2$ , equivalente a 12 átomos (4 átomos de Ti e 8 átomos de O). A célula unitária da fase rutilo também é tetragonal, possuindo 2 moléculas de  $\text{TiO}_2$ , equivalente a 6 átomos (2 átomos de Ti e 4 átomos de O). Já a célula unitária da fase bruquita é ortorrômbica e contém 8 moléculas de  $\text{TiO}_2$ , que equivale a 24 átomos (8 átomos de Ti e 16 átomos de O) [29]. Além dessas características estruturais, outros parâmetros, como os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade específica e energia do *band gap* para cada tipo de fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  são mostrados na Tabela 2.

Alguns fatores importantes, relacionados à estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ , estão ligados aos processos de transformação de uma fase cristalina para outra. Como falado anteriormente, a fase anatase é metaestável e se transforma em rutilo dependendo do tratamento térmico aplicado. Nesse sentido, dependendo dos processos de síntese e suas condições, sabe-se que a fase anatase é formada sob temperaturas que variam de  $450$  a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a fase rutilo é formada para temperaturas acima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [16, 17].

Além da temperatura, impurezas e dopantes também são variáveis importantes nas transformações de fase, dependendo do tipo, intersticial ou substitucional, pode se ter



Tabela 2 – Propriedades físicas e estruturais das fases anatase, rutilo e bruquita [1, 2, 11, 12].

Fase cristalina	Anatase	Rutilo	Bruquita
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômica
Átomos por célula unitária	4	2	8
Parâmetro a da célula unitária (Å)	3,784	4,594	9,184
Parâmetro b da célula unitária (Å)	3,784	4,594	5,447
Parâmetro c da célula unitária (Å)	9,515	2,959	5,145
Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	136,25	62,07	257,38
Densidade específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,79	4,13	3,99
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,20-3,59	3,02-3,24	3,14-3,31

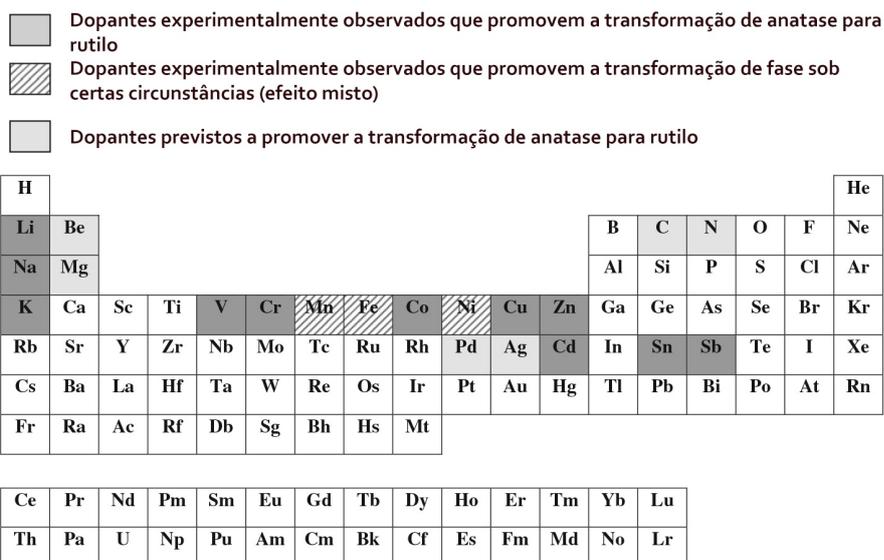


Figura 3 – Dopantes que promovem transformação de fase de anatase para rutilo. Retirado e adaptado de [2].

Sendo assim, conhecer os mecanismos que inferem na transformação de uma fase para outra do TiO<sub>2</sub> torna-se de grande importância, uma vez que a variação das fases altera tanto as propriedades físicas quanto as propriedades químicas do TiO<sub>2</sub>.

### 2.1.2 Atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>

Como citado anteriormente, grande parte dos estudos envolvendo o TiO<sub>2</sub> visa sua aplicação com base em suas características fotocatalíticas. Sua atividade fotocatalítica

é comumente empregada na degradação de poluentes do ar e da água, na esterilização e controle de micro-organismos, possuindo ação bactericida, fungicida e viricida e é até mesmo empregada na terapia contra o câncer [30, 31, 32].

A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  depende de diversos parâmetros, que incluem fase cristalina, área superficial, tamanho e morfologia das partículas, além de condições de tratamento térmico [30, 33]. Dos parâmetros citados, sabe-se que a estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  possui grande influência na atividade fotocatalítica. Nesse sentido, das três fases polimórficas do  $\text{TiO}_2$ , sabe-se que a fase anatase possui maior atividade fotocatalítica [31, 34].

Entre os fatores que influenciam em uma maior atividade fotocatalítica da fase anatase estão a maior área superficial, que fornece uma maior área de contato com o meio, aumentando a eficiência da reação química e a taxa de transferência de carga, e um processo de recombinação de elétrons e lacunas mais lento; como o processo de recombinação de elétrons e lacunas é indesejado, sua rapidez diminui a eficiência dos processos de fotogeração [35, 36].

As razões pelas quais a fase anatase demonstra uma melhor atividade fotocatalítica definem, inclusive, os processos realizados neste trabalho. Nesse sentido, trabalhou-se em condições para que essa fase cristalina fosse obtida, tanto na síntese do  $\text{TiO}_2$ , discutida na próxima seção, quanto nos diferentes tratamentos térmicos pelos quais as amostras foram submetidas.

### 2.1.3 Métodos de Síntese

O  $\text{TiO}_2$  pode ser sintetizado por diferentes métodos, entre os quais podemos mencionar: sol-gel-hidrotermal, solvotermal, oxidação direta, deposição química em fase de vapor, deposição eletroquímica, entre outros, que podem ser encontrados na literatura [15, 37, 38]. O emprego de cada um desses métodos está condicionado às exigências e limitações experimentais. Usualmente, os métodos baseados em processos de deposição química em fase de vapor apresentam um maior custo, ao passo que os métodos eletroquímicos baseados em processos sol-gel não apenas são de baixo custo, como também não precisam de equipamento sofisticados [39]. Entretanto, existem diferenças significativas sob o ponto de vista da morfologia do filme de  $\text{TiO}_2$  e das suas propriedades elétricas e ópticas associadas aos efeitos do método de deposição ou da composição química da solução empregada para sua síntese. Esse é o caso do tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, ou até mesmo do *band gap*, que tipicamente tem um valor de 3,20 eV, para o caso da fase anatase, mas que pode variar para valores próximos a 3,59 eV [1, 2, 11, 12].

Uma vez que neste trabalho o método empregado para a síntese do  $\text{TiO}_2$  é o sol-gel, a seguir são apresentados alguns detalhes importantes sobre ele.

### 2.1.3.1 Processo Sol-gel de Micelas Reversas

No processo sol-gel, uma suspensão coloidal (sol) é formada a partir das reações de hidrólise e polimerização de precursores, que geralmente são sais metálicos inorgânicos ou compostos orgânicos metálicos, como alcóxidos metálicos. A polimerização completa e a perda de solvente levam à transição da suspensão coloidal líquida para uma fase sólida (gel) [15].

Em geral, o processo em si envolve pequenas quantidades de água, solventes orgânicos e surfactantes. Nele são produzidos compostos que possuem características polares e apolares simultaneamente, conhecidos como micelas. No caso das micelas reversas, chamadas assim pois, ao contrário das micelas normais em que a porção polar está no exterior da micela, a água se encontra no interior, rodeada pela porção polar do surfactante, como mostra a Figura 4.

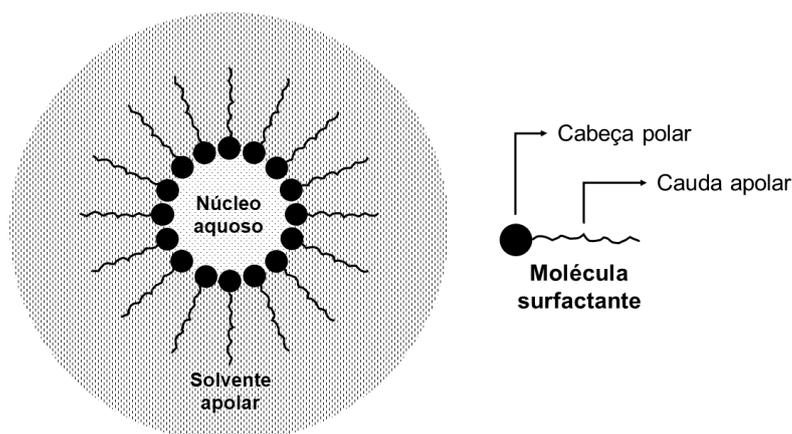


Figura 4 – Representação esquemática de uma micela reversa. Adaptado de [3].

Uma importante característica no processo de micelas reversas está no fato de que é possível utilizar diferentes solventes no processo. Essa variedade proporciona ao  $\text{TiO}_2$  sintetizado diferentes propriedades físicas e químicas. Algumas dessas propriedades são: viscosidade, tensão superficial, densidade, volatilidade e tamanho da partícula da dispersão resultante.

É interessante ressaltar que a síntese do  $\text{TiO}_2$  via processo sol-gel de micelas reversas normalmente resulta em estruturas amorfas. Nesse sentido, é necessária a realização de um tratamento térmico a fim de obter o  $\text{TiO}_2$  na forma cristalina. Segundo a literatura [15], para o processo sol-gel, um tratamento térmico entre  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  permite a formação da fase anatase, ao passo que temperaturas maiores levam à formação de  $\text{TiO}_2$  à fase rutilo.

Como já mencionado, o tipo de síntese, assim como outros fatores que incluem elementos dopantes, modificam as características físicas e químicas do  $\text{TiO}_2$ . Para se en-

tender como ocorre essas modificações é interessante estudar as características intrínsecas e extrínsecas do semicondutor. Para tanto, a próxima seção traz esse tipo de discussão.

## 2.2 Semicondutores intrínsecos e extrínsecos

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli [40], apenas um elétron pode ser alocado por cada nível energético, assim, no máximo dois elétrons podem ser alocados por orbital eletrônico. A fim de preservar esse princípio, na formação de uma rede cristalina ocorre o surgimento de bandas distintas, conhecidas como BV (Banda de Valência) e BC (Banda de Condução).

A banda de valência corresponde aos átomos, com seus respectivos elétrons, que fazem parte das ligações químicas que formam o material. Os elétrons que não fazem parte da banda de valência não podem abandonar o sólido e são alocados na banda de condução, pois, por não estarem completamente ligados ao sólido, têm determinada liberdade para se movimentar dentro de sua estrutura.

Além da BV e da BC há uma terceira banda determinada pela distância entre essas duas. Essa distância é dada em termos de energia e é nomeada como banda proibida ou *band gap* ( $E_g$ ) e seu tamanho é responsável por determinar a característica semicondutora do material [4, 10].

Uma vez que em uma rede cristalina os átomos são acomodados em determinadas distâncias uns dos outros, a interação entre eles é diferente dependendo da orientação cristalográfica, logo a transferência de um elétron da BV para a BC depende dessa orientação. Ou seja, no diagrama de bandas dos semicondutores o nível  $E_g$  varia em função da orientação cristalográfica. Por exemplo, a Figura 5 mostra a estrutura de bandas para o silício e a Figura 6 para o  $\text{TiO}_2$  nas estruturas rutilo e anatase.

Na discussão sobre as bandas de energia, deve-se levar em consideração características que podem modificar essas bandas por meio de agentes externos ou até mesmo internos. Essas características são correspondentes ao tipo de semicondutor estudado.

Um semicondutor intrínseco é aquele em que nenhum dopante (impurezas atômicas) está presente em sua estrutura cristalina. Nesse caso, para  $T = 0 \text{ K}$ , a BV encontra-se ocupada até o seu último nível enquanto a BC encontra-se completamente vazia, porém à medida em que os elétrons adquirem energia suficiente devido ao aumento da temperatura, eles podem passar para a BC, razão pela qual os semicondutores intrínsecos apresentam certa condutividade elétrica que aumenta em função do aumento da temperatura.

Todo elétron que é excitado para a BC deixa um estado permitido vazio ou disponível. Na teoria dos semicondutores, esse estado vazio é conhecido como uma *lacuna*. Para fins práticos, é comum atribuir às lacunas carga elétrica positiva de valor igual ao

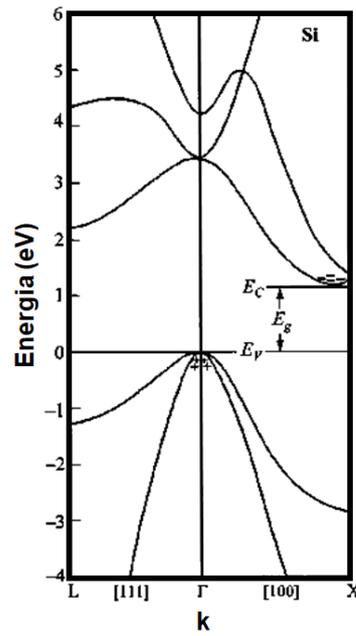


Figura 5 – Estrutura de bandas de energia para o silício. Adaptado de [4].

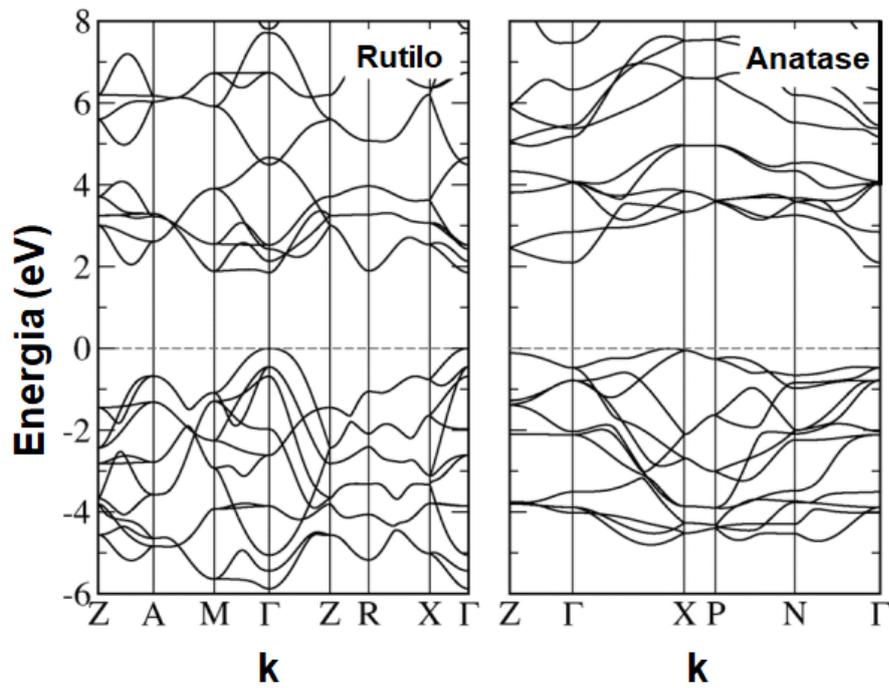


Figura 6 – Estrutura de bandas de energia para o  $\text{TiO}_2$  rutilo e anatase. Adaptado de [5].

do elétron, porém com tempo de vida menor [4, 6]. O processo da promoção de um elétron para a BC, deixando uma lacuna na BV é conhecido como a formação de pares elétron-lacuna [4].

Para um semicondutor intrínseco, no equilíbrio térmico, a concentração de elétrons ( $n$ ) na banda de condução é igual a concentração de lacunas ( $p$ ) na banda de valência. Isso fornece a relação mostrada na Equação 2.1:

$$n = p = n_i, \quad (2.1)$$

em que  $n_i$  é a concentração de portadores do semicondutor intrínseco.

A determinação da concentração de elétrons e lacunas de um material semicondutor é um resultado direto da relação entre a densidade de estados presente nas bandas e da probabilidade de ocupação desses estados. Essa relação é detalhada pela distribuição de probabilidade de Fermi-Dirac [41]. Assim, a concentração de portadores de carga em um determinado nível energético,  $E$ , depende da probabilidade de se encontrar portadores nesse nível e da disponibilidade de estados permitidos vazios,  $N(E)$ . Assim, as concentrações de elétrons e lacunas são dadas respectivamente pelas equações 2.2 e 2.3 [4, 10]:

$$n = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_b T} \quad (2.2)$$

$$p = N_v e^{-(E_F - E_v)/k_b T} \quad (2.3)$$

Nas equações 2.2 e 2.3,  $E_c$  e  $E_v$  representam respectivamente, em níveis energéticos, a base da banda de condução e o topo da banda de valência.  $E_F$  é conhecido como nível de Fermi e em uma definição simplista, para  $T = 0$  K, indica o nível energético abaixo do qual todos os estados são preenchidos com elétrons e acima do qual todos os estados estão vazios.  $N_c$  é definido como a concentração efetiva de estados com energia na base da banda de condução e  $N_v$  como a concentração efetiva de estados com energia no topo da banda de valência. Esses termos por sua vez são dados em função de suas respectivas massas efetivas na banda de condução ( $m_c^*$ ) e valência ( $m_v^*$ ) e da temperatura ( $T$ ), como é visto nas equações 2.4 e 2.5:

$$N_c = 2 \left( \frac{m_c^* k_b T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.4)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{m_v^* k_b T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.5)$$

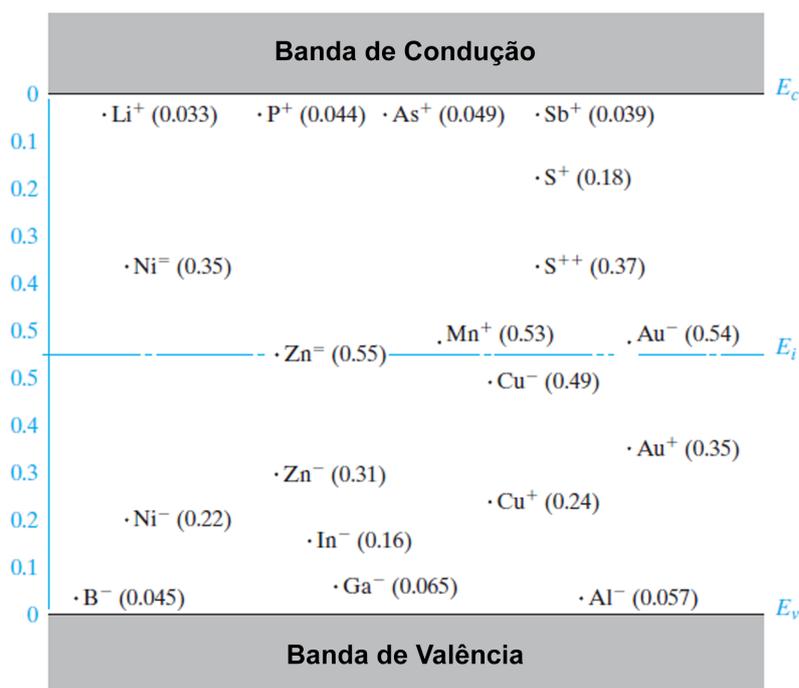


Figura 7 – Níveis de energia de diferentes materiais dopantes em silício. Adaptado de [6].

Um semicondutor que apresenta impurezas atômicas é conhecido como semicondutor extrínseco e o processo de incluir essas impurezas dentro de sua estrutura cristalina é conhecido como dopagem. Dependendo das características dos átomos dopantes, o comportamento elétrico pode ser predominantemente determinado pelos elétrons ou pelas lacunas. Se a condução é basicamente devido aos elétrons, então é dito que o semicondutor extrínseco é tipo n, ao passo que se for via lacunas, então o semicondutor é tipo p.

As relações anteriormente vistas nas Equações 2.2 e 2.3 ainda são válidas para os semicondutores extrínsecos, independente do tipo de dopagem, entretanto, a posição do nível energético das impurezas dopantes depende das características próprias dos elementos dopantes, como se mostra na Figura 7. Por exemplo, para a dopagem em silício, átomos dopantes com excesso de elétrons, tais como o P (Fósforo), Sb (Antimônio), etc, atuam como doadores de elétrons, portanto constituem-se como dopantes tipo n, ao passo que os átomos dopantes com falta de elétrons (excesso de lacunas), tais como Al (Alumínio), B (Boro), entre outros, são dopantes tipo p.

Como se observa na Figura 7, a posição do nível dos dopantes tipo n é próxima da BC, ao passo que a posição dos dopantes do tipo p estão próximos da BV. Os dopantes que se encontram perto do nível intrínseco de Fermi são conhecidos como dopantes profundos.

A posição do nível energético dos dopantes também pode ser obtida a partir da distribuição de Fermi-Dirac, nesse caso há a possibilidade de se determinar a densidade de elétrons ocupando o nível doador ( $n_d$ ) e a de lacunas ocupando o nível aceitador ( $p_a$ ). Essas

densidades são dados pelas equações 2.6 e 2.7, e relacionam as concentrações de dopantes doadores ( $N_d$ ) ou aceitadores ( $N_a$ ) com a energia do nível doador ( $E_d$ ) ou aceitador ( $E_a$ ):

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right)} \quad (2.6)$$

$$p_a = \frac{N_a}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right)} \quad (2.7)$$

Para o caso em que o material está à temperatura ambiente, há então o que é chamado de ionização completa. Nesse estado os átomos doadores são completamente ionizados e doam seus elétrons para a banda de condução. Nesse estado também ocorre a ionização completa dos átomos aceitadores, nela os elétrons são aceitos da banda de valência e então  $p_a$  é igual a zero.

Nesse caso, a concentração de doadores em um estado de ionização completa é dada pelas equações 2.8 e 2.9. No caso dos semicondutores tipo p, a equação 2.8 predomina, ao passo que para o tipo n, a equação 2.9 o faz. Tipicamente a ionização completa ocorre à temperatura ambiente.

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (2.8)$$

$$p_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right] \quad (2.9)$$

No caso em que há a presença de átomos dopantes, os elétrons presentes no nível energético  $E_D$  possuem maior facilidade para passarem para a BC em relação aos elétrons presentes na BV. Quando um elétron no nível energético  $E_D$  é promovido para a BC, uma lacuna é deixada em seu lugar, o que permite que outro elétron a ocupe. Esse movimento se repete e então ocorre o transporte eletrônico. Em um material semicondutor que ocorre esse tipo de dopagem, dizemos que ele é um semicondutor do tipo n. Quando o nível energético  $E_D$ , propiciado também por uma dopagem, se encontra próximo à BV, encontramos o processo contrário e então dizemos que o material semicondutor é um semicondutor do tipo p.

Nesse sentido, dependendo do material dopante pode-se modificar as características do material semicondutor. Essas características dependem do tamanho da banda proibida do semicondutor, do tipo de material dopante e se a dopagem será feita a fim de formar um material semicondutor do tipo n ou do tipo p [6].

No que diz respeito ao  $\text{TiO}_2$ , sabe-se que ele é intrinsecamente um semicondutor do tipo n, no entanto, pode ser dopado para promover uma condutividade com características

de um semicondutor do tipo p [42]. Nesse caso, o procedimento de dopagem deve gerar níveis eletrônicos próximos à banda de valência no *band gap* do  $\text{TiO}_2$ , sendo suficiente para sobrepor os estados de energia do  $\text{TiO}_2$  para que os portadores fotogerados não fiquem presos em estados armadilhados, que são estados permitidos dentro do *band gap* de um material. Esses estados são provenientes de defeitos na estrutura cristalina e podem atuar nos mecanismos de condutividade, favorecendo ou não esses mecanismos [43].

Uma vez que as propriedades elétricas e ópticas dependem tanto do tipo de dopagem, quanto da largura do *band gap*, para o estudo do comportamento elétrico e óptico é necessário medir o *band gap* sob determinadas condições. Dentre as diversas técnicas de caracterização, a mais comumente empregada é o método de Tauc [44], ao passo que para materiais opacos é comum empregar o método de Kubelka-Munk [45], cujos fundamentos são apresentados de maneira resumida na seção a seguir.

## 2.3 Método de Tauc e função de Kubelka-Munk

Como discutido na Seção 2.2, um material semicondutor forma regiões nas quais pode-se encontrar níveis de energia permitidos para que as lacunas e os elétrons os ocupem. Esses níveis permitidos formam as bandas conhecidas como banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Entre as bandas de valência e condução há a presença de uma banda proibida, conhecida como *band gap* ( $E_g$ ), nela não há a existência de estados de energia permitidos.

O *band gap* é de grande importância, uma vez que o seu tamanho determina a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução, atribuído à relação entre energia absorvida e fóton emitido. Essa relação deve ser levada em consideração já que a partir dela é possível prever comportamentos fotoquímicos e fotocatalíticos das amostras estudadas [46], tornando-se importante determinar o seu valor.

Para a determinação do *band gap* óptico utiliza-se o método de Tauc [44], que traz uma relação entre o valor da banda de energia proibida, o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e a própria energia do fóton ( $h\nu$ ), em que  $h$  é a constante de Planck ( $\approx 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s) e  $\nu$  é a frequência do fóton. Tal relação é mostrada na Equação 2.10, nela o valor de  $n$  depende da natureza da transição eletrônica entre bandas, sendo  $n = 2$  para uma transição direta e  $n = 1/2$  para uma transição indireta:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.10)$$

A partir da Equação 2.10, ao traçar a curva de  $(\alpha h\nu)^n$  em função de  $h\nu$ , encontra-se uma região linear, típica de materiais semicondutores. Ao realizar um ajuste linear nessa

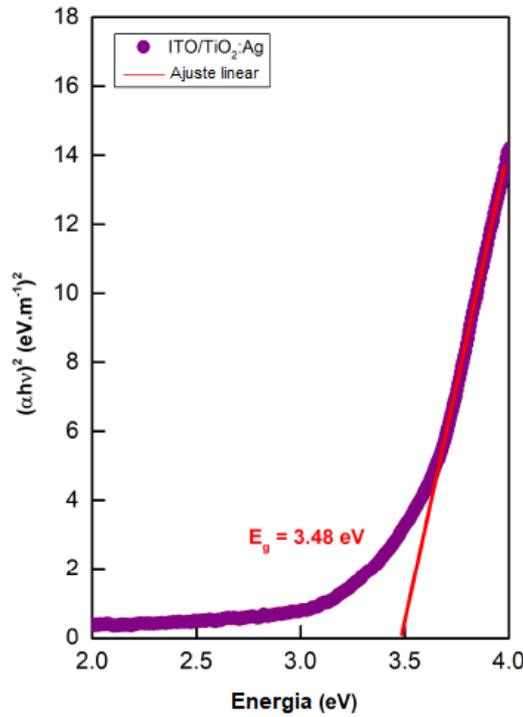


Figura 8 – Exemplo da obtenção de  $E_g$  por meio da extrapolação da curva de ajuste na região linear do gráfico de Tauc. Autoria própria.

região, sabendo que  $A$  é uma constante, e extrapolando a curva de ajuste até interceptar o eixo  $x$  em  $y = 0$ , encontra-se o valor da banda de energia proibida. Um exemplo da obtenção de  $E_g$  para uma amostra com substrato de ITO e uma fina camada de  $\text{TiO}_2$  dopado com prata, depositada em sua superfície, é mostrado na Figura 8. Apesar que inicialmente o método de Tauc foi proposto para o cálculo de  $E_g$  em semicondutores amorfos, sua aplicação a semicondutores cristalinos foi amplamente conferida através de diversos estudos, como reporta a literatura [47, 48]. Contudo, essa técnica está limitada a semicondutores transparentes, não sendo utilizada no caso de semicondutores opacos, como é o caso do silício, que é altamente absorvente na região visível. Para esses casos utiliza-se a técnica proposta por P. Kubelka e F. Munk [45].

No método Kubelka-Munk, o *band gap* óptico é geralmente determinado em termos do espectro de refletância difusa ( $R$ ). Para isso, é necessário realizar uma transformação na equação de Tauc, aproximando o coeficiente  $\alpha$  para uma função que dependa apenas do valor de  $R$ . Nessa tarefa, utiliza-se a função de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) [45], dada pela Equação 2.11:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.11)$$

Relacionando a Equação 2.10 com a Equação 2.11, tomando  $\alpha \approx F(R)$ , é possível obter a nova equação em termos da refletância difusa, dada pela Equação 2.12:

$$(F(R)h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.12)$$

A partir da Equação 2.12, o tratamento para a obtenção de  $E_g$  é o mesmo indicado pela Figura 8, extrapola-se a linha de ajuste até o eixo x, para  $y = 0$ , determinando o valor da banda do *band gap*.

## 2.4 Caracterização elétrica no regime alternado

### 2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os primeiros estudos referentes à espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) surgiram provavelmente com os trabalhos de Oliver Heaviside, por volta de 1880 a 1900 [49]. Uma de suas principais contribuições foi aliar o estudo de números complexos com o estudo de diferentes sistemas elétricos. Depois disso, diversos pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento da EIE, como é o caso de Frumkin e Grahame, que ao estudarem o modelo de dupla camada elétrica, permitiram associar circuitos equivalentes às medidas de impedância [50].

Desde então, a EIE começou a ser amplamente utilizada como ferramenta na caracterização de dispositivos eletroeletrônicos, aliada ao avanço tecnológico, que permitiu o processamento de simulações e circuitos equivalentes com maior rapidez e facilidade. Sua principal vantagem no estudo desses dispositivos está no fato de que ela é uma técnica não destrutiva, sendo capaz de distinguir propriedades dielétricas e elétricas e suas contribuições individuais no sistema elétrico como um todo [7, 50].

O estudo da impedância eletroquímica baseia-se na lei de Ohm, obtendo uma resposta da corrente ( $I(t)$ ) ao se variar o potencial aplicado ( $E(t)$ ) em relação ao sistema estudado. Sendo assim, de forma análoga à lei de Ohm, a impedância pode ser definida como [7, 51]:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E_0| \text{sen}(\omega t)}{|I_0| \text{sen}(\omega t - \phi)} = |Z_0| \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t - \phi)} \quad (2.13)$$

Nesse caso, o potencial aplicado, de frequência  $\omega = 2\pi f$ , induz uma corrente senoidal com a mesma frequência  $\omega$  do potencial. O parâmetro  $\phi$  indica a defasagem da corrente com o potencial.  $E_0$  e  $I_0$  indicam as amplitudes de  $E$  e  $I$ , respectivamente.

Como os estudos de impedância são descritos com maior facilidade no campo dos números complexos, utiliza-se a relação de Euler para que o valor de impedância possa ser descrito nesse campo:

$$\exp(jx) = \cos(x) + j\text{sen}(x) \quad (2.14)$$

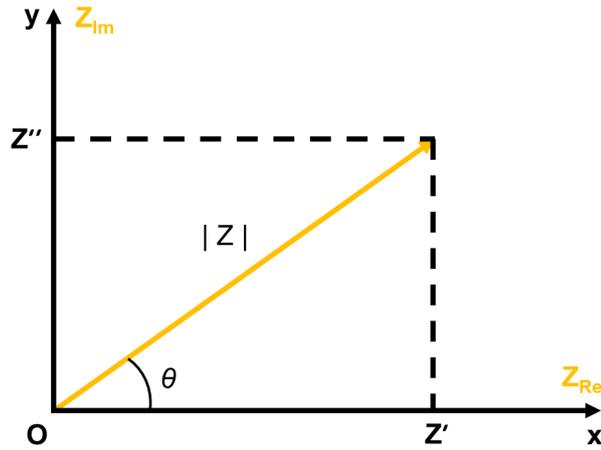


Figura 9 – Representação gráfica do plot de Nyquist. Adaptado de [7].

Dessa forma, é possível reescrever o potencial e a corrente no campo dos complexos:

$$E(t) = |E_0| \exp(j\omega t) \quad (2.15)$$

$$I(t) = |I_0| \exp(j\omega t - j\phi) \quad (2.16)$$

Com isso, a impedância ( $Z(\omega)$ ) pode ser descrita como [51]:

$$Z(\omega) = |Z_0| (\cos(\phi) + j \operatorname{sen}(\phi)) = |Z_0| \cos(\phi) + j |Z_0| \operatorname{sen}(\phi) = Z_{Re} + Z_{Im} \quad (2.17)$$

Percebe-se que a impedância apresenta uma parte real ( $Z_{Re}$ ) e uma parte imaginária ( $Z_{Im}$ ), e graficamente, podemos plotar um gráfico dessas duas partes, colocando os valores imaginários da impedância no eixo  $y$  e os valores reais no eixo  $x$ . O ângulo  $\phi$  é chamado ângulo de fase e também representa a proximidade da curva ao eixo dos valores reais [7].

Esse gráfico de  $Z_{Im} \times Z_{Re}$  é comumente chamado de gráfico de Nyquist e é capaz de fornecer informações importantes sobre o sistema estudado. Em geral, utiliza-se a notação  $Z'$  e  $Z''$  para representar os valores de  $Z_{Re}$  e  $Z_{Im}$ , respectivamente, como é mostrado na Figura 9.

Além disso, o estudo da impedância em um sistema pode ser feito por meio de circuitos equivalentes. Nesse sentido, ao se ter uma determinada configuração física ou eletroquímica do sistema estudado, pode-se atribuir a ela uma configuração equivalente que se baseia em um circuito elétrico. Geralmente essas configurações levam em consideração componentes passivos que não geram corrente ou potencial, como é o caso de resistores, capacitores e indutores [51]. No caso de materiais formados por heterojunções, estão presentes diferentes interfaces físicas, e para cada uma dessas interfaces é associado um circuito equivalente diferente.

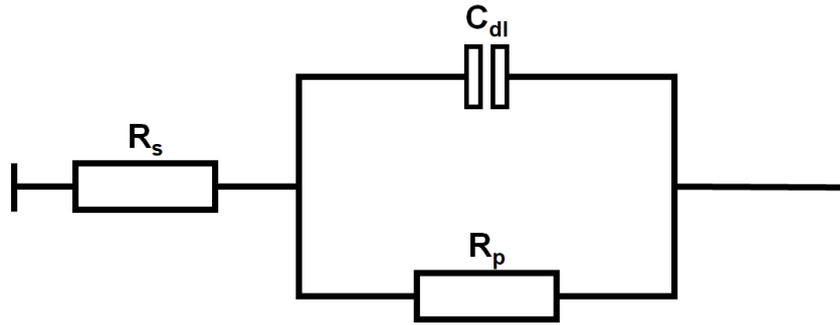


Figura 10 – Representação de uma célula de Randles simplificada. Adaptado de [8]

O circuito equivalente mais comum é mostrado na Figura 10 e é chamado de célula de Randles simplificada [8]. Nele, um capacitor ( $C_{dl}$ ) está associado em paralelo com um resistor ( $R_p$ ) e esse conjunto está associado em série a um outro resistor ( $R_s$ ).

A associação de uma célula de Randles, assim como outras associações, deve possuir sentido físico. Para um caso eletroquímico, a capacitância  $C_{dl}$  é geralmente atribuída à dupla camada elétrica formada entre o metal e o eletrólito, a resistência  $R_s$  está relacionada à resistência entre os eletrodos de trabalho e referência com a solução e, por fim, a resistência  $R_p$  representa a resistência à transferência de carga ou resistência à polarização entre a interface do eletrodo e a solução [8].

Alguns dos elementos mais utilizados no estudo de circuitos equivalentes podem ser vistos na Tabela 3. Dentre esses elementos, encontra-se o CPE (*Elemento de Fase Constante, Constant Phase Element*), utilizado quando a impedância não corresponde àquela fornecida por um capacitor ideal. Nesses casos, quanto mais próximo o fator  $\alpha$ , que varia de 0 a 1 e está presente na equação da impedância, for de 1, mais próximo de um capacitor ideal será o CPE. Por exemplo, o emprego desse elemento é preferível quando utilizado para modelar sistemas mais complexos que possuem variações ao longo da estrutura de suas interfaces [52, 53].

Elemento de Circuito	Impedância
Capacitor	$Z = \frac{1}{j\omega C}$
Resistor	$Z = R$
Indutor	$Z = j\omega L$
CPE	$Z = \frac{1}{(j\omega)^\alpha C}$

Tabela 3 – Elementos utilizados em um circuito equivalente e suas respectivas impedâncias.

Pela Tabela 3, nota-se que o único elemento independente da frequência é a resis-

tência elétrica. Isso traz uma das desvantagens de se utilizar o gráfico de Nyquist sozinho, uma vez que o estudo por meio da impedância necessita dessa informação. Nesse sentido, utiliza-se junto com o gráfico de Nyquist um gráfico de Bode, que traz informações da impedância em função da frequência aplicada [51].

Os elementos de circuito, mostrados na Tabela 3, podem ser combinados de diferentes maneiras, dependendo do sistema físico correspondente às amostras estudadas. Dessa maneira, pode-se ter diferentes associações desses elementos, como associações em série, em paralelo ou associações mistas.

No estudo da EIE, é importante ressaltar que diferentes circuitos equivalentes, com diferentes associações de elementos de circuito podem se ajustar a um mesmo grupo de dados. Dessa forma, as características físicas da amostra devem ser levadas em consideração, uma vez que o circuito equivalente utilizado deve também corresponder à sua estrutura física. Nesse sentido, mesmo que um circuito equivalente se ajuste a um conjunto de dados, ele pode não representar o sistema físico em questão.

## 2.4.2 Método Mott-Schottky

A análise via Mott-Schottky [9] é uma das técnicas de impedância eletroquímica utilizada no estudo de dispositivos semicondutores [54, 55]. Ela é de grande utilidade uma vez que é capaz de analisar a região de carga espacial, ou região de depleção, fornecendo parâmetros como potencial de banda plana ( $V_{bp}$ ), nível de dopagem do material ( $N_D$ ) e valores de capacitância ( $C$ ). A relação entre esses parâmetros é fornecida pela Equação 2.18:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 N_D} \left( V - V_{bp} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (2.18)$$

em que,  $\varepsilon$  e  $\varepsilon_0$  representam a constante dielétrica do material semicondutor e permissividade no vácuo, respectivamente,  $q$  é o valor da carga elétrica,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  o valor da temperatura e  $V$  corresponde ao potencial aplicado.

A análise é realizada a partir da curva obtida ao traçar o gráfico do inverso da capacitância ao quadrado pelo potencial aplicado ( $1/C^2 \times V$ ). Nela busca-se realizar um ajuste na região linear, que fornece o potencial de banda plana, que é dado pela Equação 2.19 quando  $1/C^2 = 0$ , e também a concentração de dopantes ao considerar a Equação 2.20:

$$V_{bp} = V_{(C^{-2} \rightarrow 0)} - \frac{k_B T}{q} \quad (2.19)$$

$$N_D = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q} \left( \frac{dV}{dC^{-2}} \right) \quad (2.20)$$

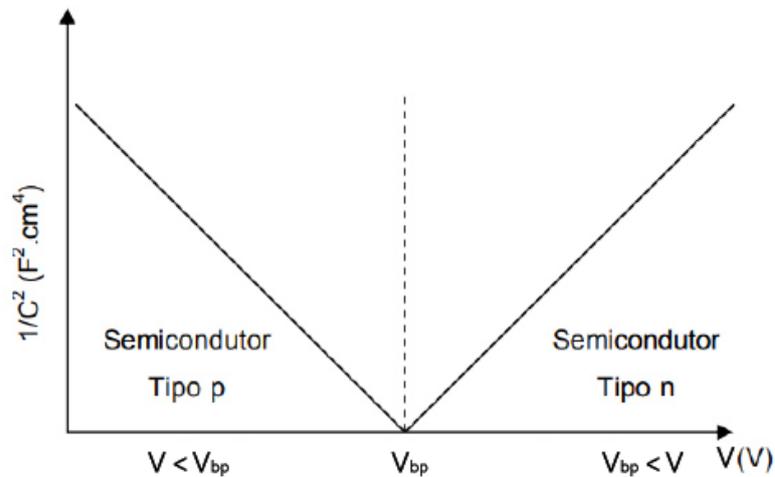


Figura 11 – Comportamento da curva Mott-Schottky para semicondutores do tipo p e tipo n. Adaptado de [9].

A forma com que a curva é apresentada diz respeito ao comportamento semicondutor predominante. Se a reta apresenta um coeficiente angular de valor positivo, temos então um comportamento semicondutor do tipo n, enquanto um coeficiente angular de valor negativo apresenta um comportamento semicondutor tipo p. Essa relação é mostrada na Figura 11 e traz uma importante conclusão sobre o comportamento geral do dispositivo.

Além disso, a equação de Mott-Schottky deve compreender algumas condições [56] para que sua validade seja mantida, nesse caso deve-se considerar que:

- a. Todos os níveis de dopante devem estar totalmente ionizados.
- b. Os níveis dos dopantes devem ser imóveis e devem estar distribuídos de maneira uniforme.
- c. Não deve ocorrer inversão de portadores.
- d. A capacitância medida deve representar apenas a capacitância da carga espacial e não deve incluir influências de estados superficiais.

As medidas via Mott-Schottky geralmente são realizadas em uma única frequência de excitação, escolhida de tal forma que fenômenos secundários apresentem mínima contribuição na medida final. Esses fenômenos são frequentemente associados aos estados de interface que, afetam a linearidade dos gráficos de Mott-Schottky. Além disso, esses estados atuam na capacitância e na resistência do material, tornando tais grandezas dependentes da frequência aplicada; fenômeno esse que leva o nome de dispersão com a frequência [57].

Os estados de interface influenciam na análise via Mott-Schottky, pois eles podem alterar o funcionamento esperado dos dispositivos semicondutores. Eles surgem devido à

não uniformidade da superfície e interfaces do material e podem ter relação extrínseca como o aparecimento de novas fases em sua superfície devido à ação de agentes eletroativos, ou intrínseca como é o caso de variações na própria estrutura cristalina do material. Sendo assim, nos casos em que há grande contribuição desses estados, deve-se utilizar outras relações para a obtenção dos parâmetros que a equação de Mott-Schottky fornece.

## 2.5 Caracterização elétrica no regime contínuo

### 2.5.1 Curvas de Corrente-Tensão

Uma característica singular das heterojunções é que a curva de corrente-tensão (I-V) apresenta um perfil exponencial, semelhante à curva de um diodo de junção ou até mesmo parecido com a de um diodo Schottky [4, 10].

As curvas I-V são comumente utilizadas na análise de transferência de carga através de uma heteroestrutura, uma vez que elas fornecem informações intrínsecas sobre o potencial barreira associado à junção de dois semicondutores ou de um semiconductor com um condutor (junção Schottky), além de fornecer informações sobre a densidade de estados de interface ( $D_{ss}$ ) e homogeneidade da junção [4, 10].

Em uma heterojunção, quando dois materiais com estruturas cristalinas diferentes se juntam, na interface criada por essa junção forma-se uma camada intermediária na qual coexistem as características de ambos os materiais, o que altera a estrutura cristalina dos materiais nessa região. Consequentemente, formam-se estados de interface que podem agir como armadilhas ou facilitadores em relação aos fenômenos de transferência de carga; esses estados são conhecidos como estados de interface. Em uma heterojunção metal/semiconductor, geralmente, esses estados de interface se comportam como facilitadores para a transferência de carga, razão pela qual algumas junções Schottky podem se comportar como junções ôhmicas [10, 58, 59]. Assim, uma vez que o mecanismo de transporte de carga pode ocorrer por meio dos estados de interface, é possível ter uma estimativa da concentração desses estados e seu efeito sobre a corrente de saturação, bem como sobre o coeficiente de idealidade das junções, que descreve a presença de portadores de carga na camada de depleção, por meio de um ajuste realizado nas curvas I-V [58]. Nesse caso, para uma adequada caracterização dos parâmetros envolvidos na transferência de carga, por meio da heterojunção, é necessário um estudo cuidadoso do perfil exponencial dessas curvas.

A literatura [10, 59] amplamente reporta que os processos de transferência de carga em uma homojunção (diodo de junção), assim como na grande maioria das heteroestruturas, seguem um perfil exponencial dado pela Equação 2.21, conhecida como Equação de Shockley.

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{qV_a}{\eta k_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.21)$$

A Equação 2.21, relaciona a corrente que passa pelo dispositivo ( $I$ ) com a tensão aplicada ( $V_a$ ) e descreve adequadamente a transferência de carga de homojunções, heterojunções e junções Schottky. Nela, considera-se a carga do elétron  $q$  ( $\approx 1,60 \times 10^{-19} C$ ), a constante de Boltzmann  $k_B$  ( $\approx 1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ ), e o valor da temperatura ambiente  $T$  ( $\approx 296 K$ ). Além disso, o termo  $I_s$  representa a corrente de saturação e depende das características dos portadores minoritários, como é visto na Equação 2.22.

$$I_s = qn_i^2 A \left( \frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d} \right) \quad (2.22)$$

Na Equação 2.22,  $A$  representa a área da junção formada,  $D_i$  ( $i = n, p$ ) representa o coeficiente de difusão dos portadores,  $L_i$  ( $i = n, p$ ) representa o comprimento da difusão e  $N$  representa a densidade de dopagem no lado p ( $N_a$ ) e no lado n ( $N_d$ ) da junção. Os índices  $n$  e  $p$  se referem aos elétrons e aos buracos, respectivamente.

Apesar do modelo dado pela Equação 2.21 ser amplamente utilizado, ele apresenta a desvantagem de não levar em conta os efeitos associados à resistência de Shunt ( $R_s$ ), intrínseca às junções, cuja predominância torna-se importante em potenciais maiores [60, 61]. O surgimento de  $R_s$  está associado aos efeitos dos estados de interface e efeitos da alta injeção dos portadores de carga [4, 10]. Esse efeito é levado em conta na equação de Shockley (Equação 2.21) por meio da inclusão do termo  $IR_s$  e é função da corrente que circula pelo diodo. Assim, a Equação 2.21 é modificada e reescrita como [10]:

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{q(V_a - IR_s)}{\eta k_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.23)$$

O termo  $\eta$  é conhecido como coeficiente de idealidade, e como já mencionado, ele descreve a presença de portadores de carga na camada de depleção. O termo  $I_s$  é conhecido como corrente de saturação e para um diodo Shockley ele está em função dos portadores de carga minoritários (Equação 2.22).

No caso das junções metal/semicondutor, conhecidas como junções Schottky, ou das heterojunções, o comportamento retificador também é descrito por uma expressão análoga à Equação 2.23, porém a expressão da corrente de saturação ( $I_s$ ), para o caso do diodo Schottky, está em função da barreira entre o metal e o semicondutor ( $\phi_b$ ), bem como das características intrínsecas do semicondutor embutidas na constante de Richardson ( $A^*$ ) que varia de material para material. Esta relação é matematicamente expressa por meio da Equação 2.24 [4, 10, 58]

$$I_s = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

Apesar da Equação de Schottky ter sido utilizada inicialmente para uma junção de Al/Si, essa mostrou-se ser abrangente não apenas ao caso de outros metais [62, 63, 64, 65], mas também a qualquer outro material condutor, mesmo se este for orgânico, como é demonstrado amplamente na literatura para o caso dos polímeros condutores [66, 67].

Como já comentado, o parâmetro  $\eta$ , que aparece nas equações 2.21 e 2.23, é conhecido como o coeficiente de idealidade e está associado com o nível de portadores de carga dentro da camada de depleção, também conhecida como RCE (Região de Carga Espacial). Em diodos de junção de silício esse valor tipicamente encontra-se entre 1 e 2, ao passo que para outros tipos de diodos  $\eta$  pode ser maior do que 80 [66]. Segundo a literatura [4], no caso das heteroestruturas e das junções Schottky,  $\eta$  não depende apenas do nível de impurezas dentro da RCE, mas também da presença de uma intercamada ( $\delta$ ), na qual coexistem os elementos dos materiais da junção, bem como das suas propriedades dielétricas. Para o caso de uma junção de TiO<sub>2</sub> e silício, por exemplo, temos a relação mostrada na Equação 2.25:

$$\eta = 1 + \frac{qD_{ss}\delta}{\varepsilon_{TiO_2}} - \frac{\delta\varepsilon_{Si}}{W\varepsilon_{TiO_2}} \quad (2.25)$$

em que  $\varepsilon_{TiO_2}$  e  $\varepsilon_{Si}$  representam a permissividade do TiO<sub>2</sub> e silício, respectivamente.

Essa última relação matemática mostra que o coeficiente de idealidade é fortemente influenciado pela presença da densidade de estados de interface ( $D_{ss}$ ) que, no caso das junções condutor/semicondutor ou heterojunções, surgem devido a presença da intercamada  $\delta$ . A presença dos estados de interface e sua ação de armadilha ou ponte para transferência das cargas é a causa do surgimento da resistência  $R_s$  vista na Equação 2.23.

Por outro lado, para o caso de um diodo bem comportado no qual  $R_s$  é nulo, a curva semilogarítmica da corrente-tensão de um diodo bem comportado, apresenta uma reta bem definida na região de polarização direta (Figura 12), de modo que o valor de  $\eta$  pode ser calculado através da sua inclinação por meio da Equação 2.26 [62, 68]:

$$\eta = \left(\frac{q}{k_B T}\right) \left(\frac{dV_a}{d(\ln(I))}\right) \quad (2.26)$$

Contudo, em junções retificadoras reais,  $\eta$  costuma variar à medida que se aplica o potencial de polarização, fato que se manifesta na curva semilogarítmica da corrente-tensão por meio de um afastamento da linearidade, como se observa na Figura 12, equacionado na Equação 2.27. Segundo trabalhos anteriores [59, 58], esse desvio ocorre devido à recombinação de portadores de carga na RCE, tunelamento de elétrons através da barreira,

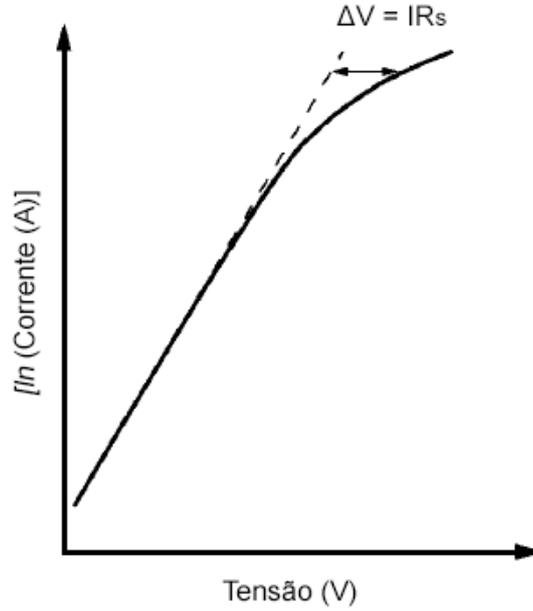


Figura 12 – Curva semilogarítmica I-V de um diodo. Adaptado de [10].

bem como a dependência da altura da barreira com o potencial aplicado, comportamentos associados à presença de  $D_{ss}$  na interface.

$$\eta = \left( \frac{q}{k_B T} \right) \left( \frac{d(V_a - IR_s)}{d(\ln(I))} \right) \quad (2.27)$$

Como o efeito de  $R_s$  traz importantes modificações nas curvas I-V, calcular seu valor torna-se de grande importância no estudo do transporte de cargas do material. Para tanto, aplicam-se métodos algébricos na Equação 2.27 para que seja fácil a determinação desse valor. Nesse sentido, a Equação 2.26 pode ser modificada para a Equação 2.28.

$$\eta = \left( \frac{q}{k_B T} \right) \left( I \frac{dV_a}{dI} - IR_s \right) \quad (2.28)$$

A partir da Equação 2.28, encontram-se as Equações 2.29 e 2.30, delas, no regime de polarização direta por meio de um ajuste linear na curva  $H(I) \times I$ , é possível determinar os valores de  $\eta$ ,  $\phi_b$  e  $R_s$ . Esse método é conhecido como método Cheung & Cheung [69], sendo  $H(I)$ , visto na Equação 2.30, a função de Cheung.

$$\frac{dV_a}{d(\ln(I))} = \eta \frac{k_B T}{q} + IR_s \quad (2.29)$$

$$H(I) = V_a - \eta \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{1}{AA^* T^2} \right) = \eta \phi_b + IR_s \quad (2.30)$$

Apesar das Equações 2.29 e 2.30 serem amplamente empregadas na análise de junções condutor/semicondutor [62, 63, 64, 65, 66, 67], para sistemas com maior complexidade elas mostram-se limitadas devido ao fato de que só servem para junções onde existe apenas uma junção retificadora. Nesse caso, os valores de  $\eta$  e de  $\phi_b$  obtidos por meio do método de Cheung & Cheung para sistemas com mais de uma junção retificadora, não conseguem reconstruir a curva de corrente-tensão ao longo do regime catódico e anódico. Para contornar essa dificuldade, é proposto o ajuste da curva experimental por meio da Equação 2.21 na qual considera-se que o coeficiente de idealidade varia linearmente com o potencial aplicado, como se mostra na Equação 2.31 [65, 67].

$$\eta = \eta_0 + \eta_s |V| \quad (2.31)$$

em que  $\eta_s$  é um parâmetro de ajuste que está associado ao efeito da densidade de estados de interface,  $D_{ss}$ . A comparação da Equação 2.31 com a Equação 2.28, indica que  $\eta_s$  está associado com  $R_s$ .

Neste trabalho, para o ajuste das curvas I-V obtidas experimentalmente, utilizou-se essa última consideração, que visa quantificar o coeficiente de idealidade  $\eta$ , ao passo que o cálculo da altura da barreira  $\phi_b$  foi feito por meio da Equação 2.24.

## 3 Metodologia

### 3.1 Síntese do $\text{TiO}_2$ , via Micelas Reversas

Como discutido na Seção 2.1.3, existem diferentes formas de sintetizar o  $\text{TiO}_2$ . Neste trabalho, o  $\text{TiO}_2$  é sintetizado por meio do método sol-gel, no qual preparou-se uma solução líquida de  $\text{TiO}_2$  baseado no processo de Micelas Reversas, seguindo as especificações encontradas na literatura [70, 71, 72].

Para a preparação dessa solução foram empregados os reagentes que estão resumidos na Tabela 4, juntamente com as proporções utilizadas. Para a dopagem do  $\text{TiO}_2$  empregou-se diferentes concentrações (0%, 0,1%, 0,5% e 1%) de  $\text{AgNO}_3$ . Todos os reagentes foram utilizados da forma como eles foram recebidos do fabricante, nesse caso, a empresa Sigma-Aldrich.

Tabela 4 – Frações dos reagentes utilizados para preparação do  $\text{TiO}_2$  via o método sol-gel por micelas reversas.

Reagente	Fração
$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	5,12 g
Água deionizada	0,3 ml
TRITON X-100	4,4 ml
Xileno	30,0 ml

Para o processo de síntese do  $\text{TiO}_2$ , inicialmente, separou-se 4,4 ml de TRITON X-100 em um becker de vidro, no qual foi adicionado 30 ml de xileno. Essa solução, de TRITON X-100 e xileno, foi deixada em agitação magnética por 30 minutos, adicionando-se após isso 0,3 ml de água deionizada. Depois disso, a solução permaneceu em agitação magnética por mais 10 minutos. Finalmente, adicionou-se 5,12 g de  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  (Tetra-butóxido de Titânio), e continuou-se a agitação por mais 60 minutos.

Para o processo de dopagem, a solução de  $\text{TiO}_2$  antes preparada foi dividida em quatro recipientes. Uma das soluções foi reservada, para que fosse utilizada sem a adição de outros componentes. Nas três soluções restantes foram adicionadas diferentes medidas de  $\text{AgNO}_3$ , com concentrações de 0,1%, 0,5% e 1,0% em relação à fração de  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ . Essas soluções, com diferentes concentrações de  $\text{AgNO}_3$ , foram deixadas em agitação magnética por 15 minutos.

Assim, o conjunto de soluções obtido foi: uma solução sem dopagem e três dopadas com  $\text{AgNO}_3$  nas concentrações de 0,1%, 0,5% e 1%. O processo da preparação da solução e sua dopagem é resumido no diagrama esquemático da Figura 13. Como já discutido nas seções anteriores, a escolha do  $\text{AgNO}_3$  como dopante foi motivada pelas suas propri-

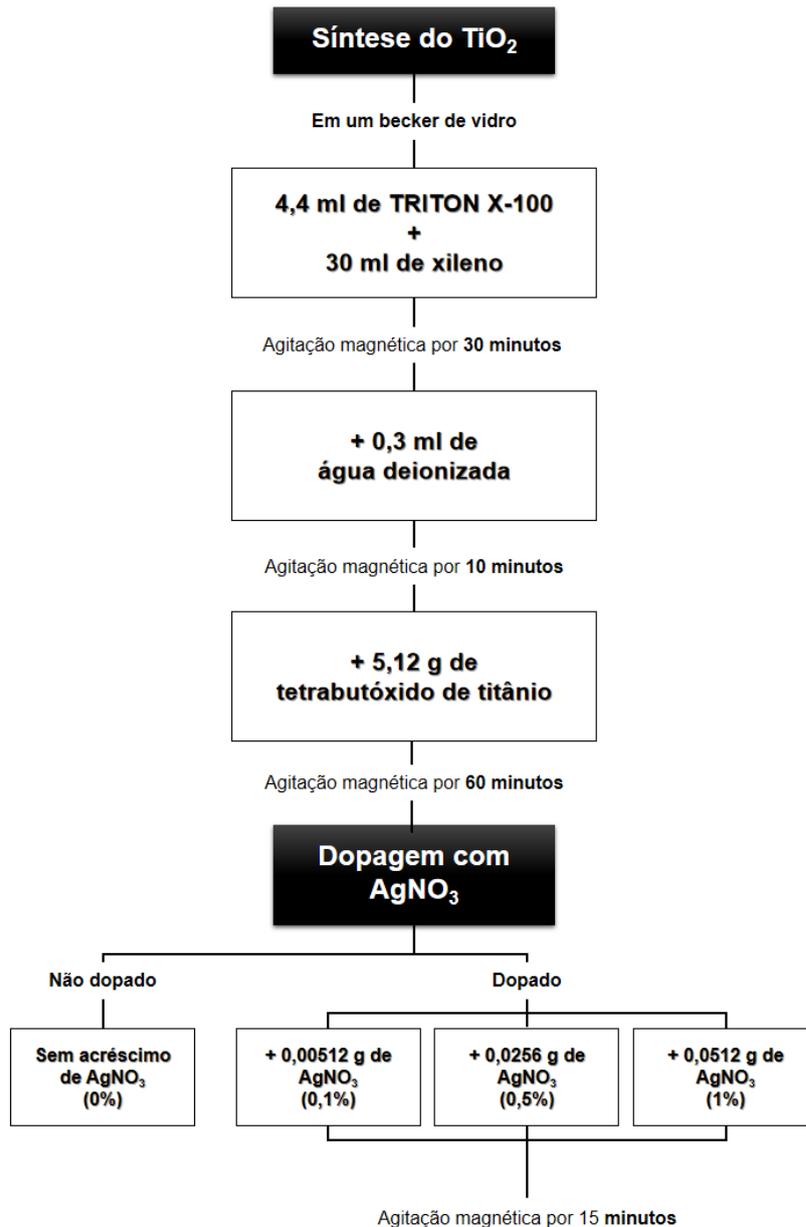


Figura 13 – Organograma do processo de síntese e dopagem da solução de  $\text{TiO}_2$ . Autoria própria.

idades fotocatalíticas, amplamente empregadas no campo dos sensores, células solares e dispositivos fotocatalisadores [20].

### 3.2 Preparação dos substratos

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram depositados em diferentes substratos com o objetivo de se estudar o comportamento elétrico e óptico desses filmes nessas diferentes condições. Para isso foram escolhidos quatro tipos de substrato, compostos por: vidro (material isolante), silício tipo p e tipo n (material semiconductor com resistividade na ordem de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ), e ITO (*Indium Tin Oxide*, Óxido de Estanho-Índio) (material com elevada condutividade).

### 3.2.1 Limpeza inicial

É conhecido na literatura que trata sobre a física e química das interfaces [73, 74], que contaminantes, orgânicos e inorgânicos, têm potencial de modificar o comportamento elétrico de heterojunções e junções Schottky. Nesse sentido, é necessário realizar uma limpeza a fim de minimizar os efeitos indesejados sobre as propriedades físicas e químicas das heterojunções. Sabe-se que mesmo sob condições de armazenamento adequadas, os substratos de silício, bem como os substratos de ITO e os de vidro laboratoriais podem sofrer contaminação, o que se torna crítico quando levamos em conta o manuseio ainda no processo de armazenamento em fábrica. Em particular, os contaminantes mais frequentes no substrato de silício estão associados com o crescimento natural de  $\text{SiO}_2$  (Óxido de Silício) e a presença inevitável de impurezas inorgânicas devido ao processo de polimento de sua superfície, bem como de impurezas orgânicas. Similar condição é vista nos substratos de ITO. Já no caso do vidro, sua maior fonte de contaminação é decorrente dos processos de armazenamento e manuseio. Dessa forma, a fim de minimizar efeitos indesejados, decorrentes desses materiais contaminantes, foram realizados os processos de limpeza nos substratos que são descritos a seguir.

#### 3.2.1.1 Substratos de silício tipo p e tipo n

Como comentado, os substratos de silício tem resistividade na ordem de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  e orientação cristalográfica (100). Antes da deposição do  $\text{TiO}_2$  sobre esses substratos, eles foram submetidas a um processo de limpeza inicial conhecido como RCA, mencionado na literatura [67, 75], a fim de remover as impurezas orgânicas e inorgânicas presentes em suas superfícies. Os detalhes desse processo são descritos resumidamente como segue: (1) os substratos foram imersos em uma solução contendo 60 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ácido Sulfúrico), 30 ml de água destilada e 30 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Peróxido de Hidrogênio) por aproximadamente 30 min, em uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$ . Depois disso, (2) os substratos foram imersos em uma solução contendo 30 ml de  $\text{NH}_4^+$  (Amônio), 150 ml de água destilada e 30 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $80^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Por fim, (3) os substratos foram colocadas por 15 min em uma solução com 240 ml de água destilada e 10 ml de HF (Ácido Fluorídrico) e depois lavadas em água destilada.

#### 3.2.1.2 Substrato de ITO

O substrato de ITO não passou pelo mesmo processo de limpeza dos substratos de silício, nesse caso, ele apenas foi imerso em etanol por 2 minutos para que ocorresse a eliminação de contaminantes orgânicos presentes em sua superfície. Ainda para o substrato de ITO, um segundo lote foi utilizado como complemento ao primeiro com a intenção de ampliar a gama de resultados possíveis em diferentes condições. Porém, para esse lote, nenhum processo de limpeza foi realizado.

### 3.2.1.3 Substrato de vidro

Inicialmente o substrato de vidro foi limpo com detergente para retirada inicial de contaminantes. Depois disso, ele foi imerso em uma solução contendo 50 ml de água destilada, 25 ml de  $H_2SO_4$  e 25 ml de  $H_2O_2$ , esse processo ocorreu por 30 minutos em uma temperatura de 80 °C. Após esse processo, foi utilizada água destilada para a retirada da solução empregada na limpeza.

Em seguida, o substrato de vidro foi dividido em cinco lotes, no qual uma terceira e diferente etapa de limpeza foi empregada para cada um dos lotes. Assim como nos outros substratos, esses diferentes lotes foram preparados com a intenção de ampliar as possibilidades de análise a partir das diferentes caracterizações realizadas.

No primeiro lote foi utilizado apenas uma solução de etanol, que foi colocado e retirado rapidamente com o auxílio de uma haste flexível. No segundo lote foi utilizada uma solução de HCl (Ácido Clorídrico) e  $H_2O_2$ , que, assim como na solução de álcool, foi colocado sobre a superfície do substrato com o auxílio de uma haste flexível e retirado rapidamente. Finalmente, também com o auxílio de uma haste flexível, no terceiro, quarto e quinto lote de amostras foi utilizada uma solução de HF por um período de tempo de 10 segundos, 30 segundos e 1 minuto, respectivamente.

## 3.2.2 Oxidação térmica dos substratos

Após o processo de limpeza dos substratos, os substratos de silício, ITO e vidro, e seus respectivos lotes, foram divididos em pequenos pedaços com dimensões de aproximadamente 1,5 cm × 1,5 cm. Depois disso, foi realizado o processo de oxidação térmica, que ocorreu apenas nos substratos de silício, tanto para o silício tipo p quanto para o silício tipo n. A oxidação foi realizada com o intuito de crescer uma camada de  $SiO_2$  sobre a superfície dos substratos de silício com a finalidade de diminuir os estados de interface formados devido à junção do silício com o filme de  $TiO_2$ .

A oxidação térmica das amostras ocorreu em uma temperatura de 900 °C durante 10 min em atmosfera de ar. Com base na temperatura e no período de oxidação empregados, estima-se, pelo modelo de Deal-Grove [76, 77], que a camada de  $SiO_2$  crescida tem aproximadamente 16 Å de espessura.

## 3.3 Formação das heterojunções

### 3.3.1 Deposição da solução de $TiO_2$ nos substratos

Para os substratos de silício, a deposição do  $TiO_2$  ocorreu após o processo de oxidação térmica. Isso não ocorreu para os substratos de ITO ou vidro, uma vez que eles

não foram oxidados termicamente. Nesse caso, a deposição do  $\text{TiO}_2$  aconteceu após os processos de limpeza realizados para cada tipo de substrato.

A deposição do  $\text{TiO}_2$  foi semelhante para os diferentes tipos de substrato. Nesse sentido, a deposição foi feita com o auxílio de uma pipeta, em que uma pequena quantidade da solução ( $\approx 0,25$  ml) de  $\text{TiO}_2$  foi depositada sobre a superfície das amostras. Para maior controle da espessura da camada da solução de  $\text{TiO}_2$  depositado, passou-se uma macia lâmina de silicone, previamente limpa para evitar contaminação química, retirando o excesso da solução.

### 3.3.2 Tratamento térmico das amostras

O tratamento térmico foi realizado em todos os substratos após o processo de deposição. Ele ocorreu a  $550$  °C por um período de 30 minutos. Essa temperatura foi escolhida uma vez que o  $\text{TiO}_2$  na solução e depois na superfície dos substratos encontra-se em fase amorfa [15] como discutido na Seção 2.1.3, sendo necessária a realização de um tratamento térmico para a organização dos átomos em uma estrutura cristalina, de tal modo que se encontre majoritariamente a fase anatase pelos motivos discutidos na Seção 2.1.2.

Além disso, para um segundo lote de amostras com substrato de silício tipo p e tipo n, preparado de maneira idêntica ao lote anteriormente citado, foi realizado um tratamento térmico a  $450$  °C ao invés de  $550$  °C. Esse lote foi preparado como complemento ao primeiro lote, no intuito de estudar possíveis diferenças do filme de  $\text{TiO}_2$  em relação ao processo de tratamento térmico.

### 3.3.3 Contatos elétricos

Depois do processo de tratamento térmico realizado em todos os substratos, contatos elétricos foram colocados nos filmes de  $\text{TiO}_2$ , exceto para o substrato de vidro, no qual não foi realizada nenhum tipo de caracterização elétrica.

O contato elétrico utilizado foi um fino fio de cobre, colocado tanto na superfície dos substratos, ou seja, na fina camada de  $\text{TiO}_2$  depositado, quanto na parte posterior dos substratos, em contato direto com cada tipo de substrato empregado. Para a fixação do fio na superfície e na parte posterior dos substratos utilizou-se uma tinta de prata condutora.

### 3.3.4 Nomeação das amostras

Após a colocação dos contatos elétricos nos substratos, têm-se as amostras prontas e preparadas para as diferentes caracterizações e estudos realizados neste trabalho. Nesse sentido, como é um grande grupo de amostras, fez-se a nomeação e distinção de cada uma

delas da seguinte maneira: o primeiro termo do nome indica o tipo de substrato empregado, p-Si para silício tipo p, n-Si para silício tipo n, Vi para vidro e ITO para o substrato de ITO. O segundo termo diz respeito à porcentagem de  $\text{AgNO}_3$  empregada à solução de  $\text{TiO}_2$  com a qual foi depositada sobre a superfície dos substratos,  $\text{TiO}_2+\text{Ag}(0\%)$  para o  $\text{TiO}_2$  sem dopagem,  $\text{TiO}_2+\text{Ag}(0,1\%)$  para o  $\text{TiO}_2$  dopado com 0,1% de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{TiO}_2+\text{Ag}(0,5\%)$  para o  $\text{TiO}_2$  dopado com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{TiO}_2+\text{Ag}(1\%)$  para o  $\text{TiO}_2$  dopado com 1% de  $\text{AgNO}_3$ . Dessa forma, como se segue até o fim deste trabalho, chamaremos a dopagem de  $\text{AgNO}_3$  apenas como dopagem de prata, como forma de simplificação da escrita.

O substrato de vidro segue a nomenclatura discutida acima, porém as amostras são divididas em grupos que identificam os reagentes utilizados em seu terceiro processo de limpeza: o Grupo A equivale à limpeza realizada com etanol, o Grupo B à limpeza realizada com  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ , o Grupo C à limpeza com HF por 10 segundos, o Grupo D à limpeza com HF por 30 segundos e o Grupo E à limpeza com HF por 60 segundos.

As Tabelas 5 e 6 exibem os nomes escolhidos e os processos de limpeza realizados para os substratos de silício e ITO e para o substrato de vidro, respectivamente. Percebe-se que a Tabela 5 apresenta para os substratos de silício o termo  $450^\circ\text{C}$ , ele representa o segundo lote que passou por tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$ . Para o ITO, os termos C/L e S/L representam as amostras que foram limpas com etanol e as que não passaram por nenhum processo de limpeza, respectivamente.

## 3.4 Caracterizações

As caracterizações realizadas neste trabalho envolvem caracterizações estruturais, químicas, ópticas e elétricas das amostras estudadas. Nesse sentido, nesta seção são descritos os equipamentos utilizados para a realização da caracterização estrutural e química, que compreendem as medidas via MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), EDS (Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia), FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) e DRX (Espectroscopia por Difração de Raios-X), da caracterização óptica via UV-Vis (Espectroscopia Ultravioleta-Visível) e da caracterização elétrica, que compreende as medidas via EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica), I-V (Curvas de Corrente-Tensão) e Mott-Schottky.

### 3.4.1 Caracterizações estruturais e químicas

Para a realização das medidas via MEV foi utilizado o equipamento FEI Nova Nano-SEM 400 com detector TLD-SE. Esse equipamento também foi utilizado para a realização da medida via EDS, focalizando um feixe de elétrons com cerca de 1 mm de diâmetro.

Tabela 5 – Nomes escolhidos para as amostras com substratos de silício e ITO.

Nome da amostra	Identificação do substrato	AgNO <sub>3</sub> (%)	Processo de limpeza
p-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	Silício tipo p	0	(1) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (2:1:1)
p-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	(2) NH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1:5:1)
p-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	(3) H <sub>2</sub> O + HF (24:1)
p-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	
p-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	Silício tipo p - 450 °C	0	
p-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
p-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
p-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	
n-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	Silício tipo n	0	
n-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
n-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
n-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)	Silício tipo n - 450 °C	0	
n-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
n-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
n-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	
ITO/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	ITO - C/L	0	Etanol
ITO/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
ITO/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
ITO/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	
ITO/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	ITO - S/L	0	Sem processo de limpeza
ITO/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
ITO/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
ITO/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	

Além disso, para as medidas via FTIR, utilizou-se o equipamento Spectrum 100 Perkin Elmer do Laboratório de Central Analítica da [UNIFEI \(Universidade Federal de Itajubá\)](#), registrando o número de onda em uma faixa de 650-4000 cm<sup>-1</sup>.

Na caracterização via DRX, utilizou-se o equipamento Panalytical X'Pert Pro, ele utiliza um feixe com comprimento de onda igual a 0,154 nm, fornecido por um *Analytical Expert Diffractometer* (DRX - X'Expert PRO) usando radiação CuK $\alpha$ , com  $\lambda = 1,505 \text{ \AA}$ , a 40 kV e com corrente de 40 mA. O intervalo  $2\theta$  usado foi entre 10-65 °, com um passo de 2 °/min.

### 3.4.2 Caracterização óptica

A caracterização óptica via UV-Vis foi realizada por meio do espectrômetro da marca StellarNet e modelo BLK-COMET-CXR-SR, utilizando uma sonda R600-8-VISNIR e uma fonte de luz gerada por uma lâmpada de tungstênio e criptônio, modelo SL1-Filter.

Tabela 6 – Nomes escolhidos para as amostras com substrato de vidro.

Nome da amostra	Grupo	AgNO <sub>3</sub> (%)	Processo de limpeza
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	Grupo A	0	Etanol
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	Grupo B	0	HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	Grupo C	0	HF por 10 segundos
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	Grupo D	0	HF por 30 segundos
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	Grupo E	0	HF por 60 segundos
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)		0,1	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)		0,5	
Vi/TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)		1	

Os espectros de transmitância e absorvância obtidos foram registrados em uma faixa de 200-1100 nm.

### 3.4.3 Caracterizações elétricas

Para a caracterização elétrica das amostras, foi utilizado o Potenciostato Metrohm Autolab por meio do software NOVA 2.1, do Laboratório de Físico-química da UNIFEL. As medidas via EIE foram realizadas em uma faixa de frequência de 0,1 a 500 kHz, com uma amplitude de 10 mV. As medidas via Mott-Schottky foram realizadas em uma faixa de -3 a 2 V com um passo de 0,1 V. E as medidas I-V foram realizadas em uma faixa de -3,5 a 3,5 V com um passo de 0,1 V.

## 4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões a respeito das amostras apresentadas no Capítulo 3.

### 4.1 Caracterização da solução de $\text{TiO}_2$

Antes da análise dos filmes de  $\text{TiO}_2$  sobre os substratos, as caracterizações da solução sol-gel foram realizadas via FTIR, bem como via absorção na região UV-Vis. Nesse sentido, a Seção 4.1 visa estudar a solução de  $\text{TiO}_2$  o comportamento geral da solução.

Além disso, na análise via UV-Vis, para determinar a concentração de partículas de prata, a solução também foi depositada em substratos transparentes de vidro e ITO. É importante ressaltar que esses substratos não correspondem aos substratos utilizados na análise das heteroestruturas, vista na Seção 4.2 e que são referentes aos lotes citados no Capítulo 3. Nesse caso, eles são de um lote diferente, utilizado apenas no estudo geral da seção atual, 4.1.

#### 4.1.1 Caracterização via espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 14 apresenta a medida FTIR dos reagentes utilizados na solução (xileno, Triton X-100 e tetrabutóxido de titânio), bem como da solução sol-gel de  $\text{TiO}_2$  sem adição de dopantes. Para o caso do xileno, segundo a literatura que trata dos picos de absorção e sua associação aos diferentes grupos funcionais, acessados no site da Sigma-Aldrich [78, 79], consta-se que os picos localizados entre  $690\text{ cm}^{-1}$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações de dobramento dos grupos funcionais C-H, ao passo que aqueles que aparecem entre  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $1610\text{ cm}^{-1}$ , atribuem-se às vibrações das ligações C-H de dobramento fora do plano do benzeno. Já o pico em  $1744\text{ cm}^{-1}$  é associado à vibração mencionada da ligação C=H. Além disso, observam-se ligações de alongamento dos grupos C=O entre  $1797\text{ cm}^{-1}$  e  $1938\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, os picos entre  $1726\text{ cm}^{-1}$  e  $2970\text{ cm}^{-1}$  associam-se às vibrações de alongamento dos grupos C-H dos compostos alifáticos. O pico em  $3027\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração O-H.

De forma análoga, para o caso do Triton X-100, os picos entre  $747\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $1291\text{ cm}^{-1}$ ,  $1411\text{ cm}^{-1}$  e  $1456\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de balanço e dobramento fora e dentro do plano das ligações C-H. A presença das ligações C-O se manifestam por meio dos picos localizados entre  $1010\text{ cm}^{-1}$  e  $1245\text{ cm}^{-1}$ , ao passo que as ligações C=C

e C-C observam-se nos picos entre  $1511\text{ cm}^{-1}$  e  $2948\text{ cm}^{-1}$ . A vibração de alongamento do grupo funcional O-H é vista no pico em  $3482\text{ cm}^{-1}$ . Resultados semelhantes foram reportados por Hubetska et al. [80] e Banu et al. [81].

Em relação ao tetrabutóxido, os picos localizados entre  $740\text{ cm}^{-1}$  e  $863\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações de alongamento das ligações Ti-O-Ti, ao passo que aqueles localizados entre  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  correspondem às ligações de alongamento dos grupos funcionais Ti-O-C, como identificaram tanto Velasco et al. [82], quanto Barboux-Doeuff & Sanchez [83]. Os localizados entre  $1227\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de alongamento das ligações de C-O do butóxido. Os alongamentos das ligações alifáticas C-H são vistos nos picos em  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $2957\text{ cm}^{-1}$ . Os picos remanescentes correspondem às vibrações de alongamento dos grupos O-H. No caso da solução sol-gel não dopada, os picos já mencionados estão presentes.

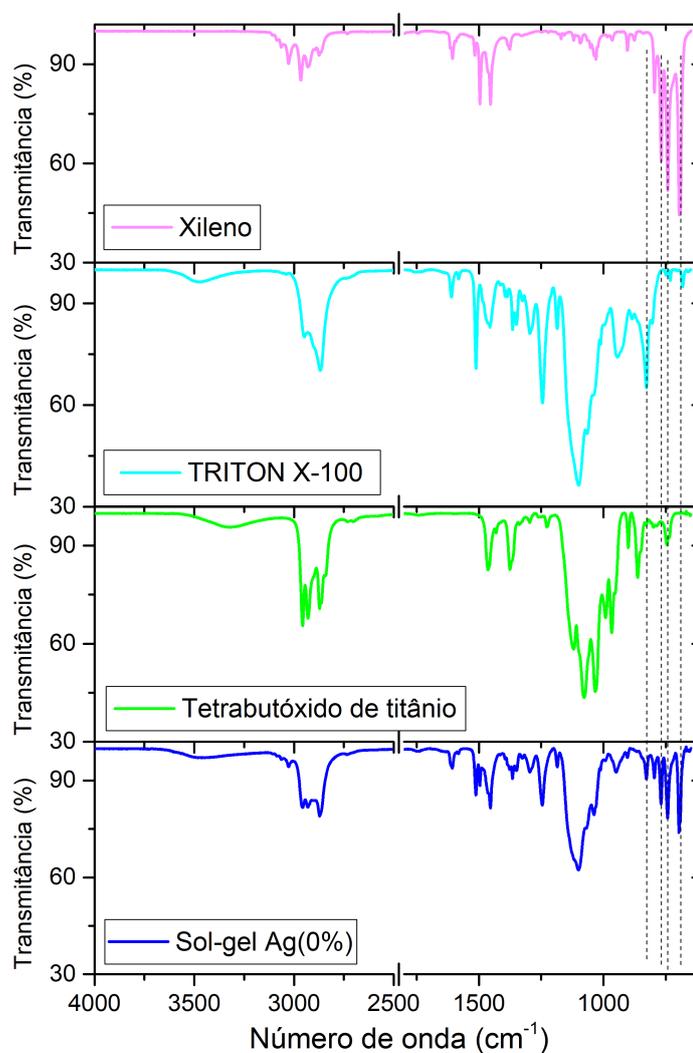


Figura 14 – Espectro via FTIR para os reagentes utilizados na solução de  $\text{TiO}_2$ .

A análise comparativa das soluções sol-gel de  $\text{TiO}_2$  com e sem acréscimo de  $\text{AgNO}_3$  como dopante é apresentada na Figura 15 e mostra que a prata altera a intensidade dos

picos de transmissão (ou absorção) na medida em que sua concentração aumenta. Assim, o incremento da quantidade de  $\text{AgNO}_3$  diminui a intensidade dos picos localizados entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , ao passo que os picos localizados nas regiões de número de onda menor do que  $900\text{ cm}^{-1}$  aumentam, como é mostrado na imagem inserida na Figura 15a. Considerando que os picos nessa região correspondem às vibrações de alongamento das ligações Ti-O-Ti [82, 83], o aumento de  $\text{AgNO}_3$  parece aumentar a quantidade dessas ligações que poderia estar associado ao aumento da concentração de oxigênio por incorporação de  $\text{NO}_3$  na solução. Contudo, visto que essa região também pertence às vibrações de dobramento das ligações C-H, o aumento no tamanho dos picos de absorção com o incremento da concentração de  $\text{AgNO}_3$  parece promover o aumento dessas ligações em detrimento das ligações Ti-O-C, o que explicaria a diminuição dos picos associado a essas ligações, tal comportamento é notável na região entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente, a diminuição nos picos associados às ligações alifáticas C-H dá lugar ao incremento das vibrações de dobramento dos grupos C-H.

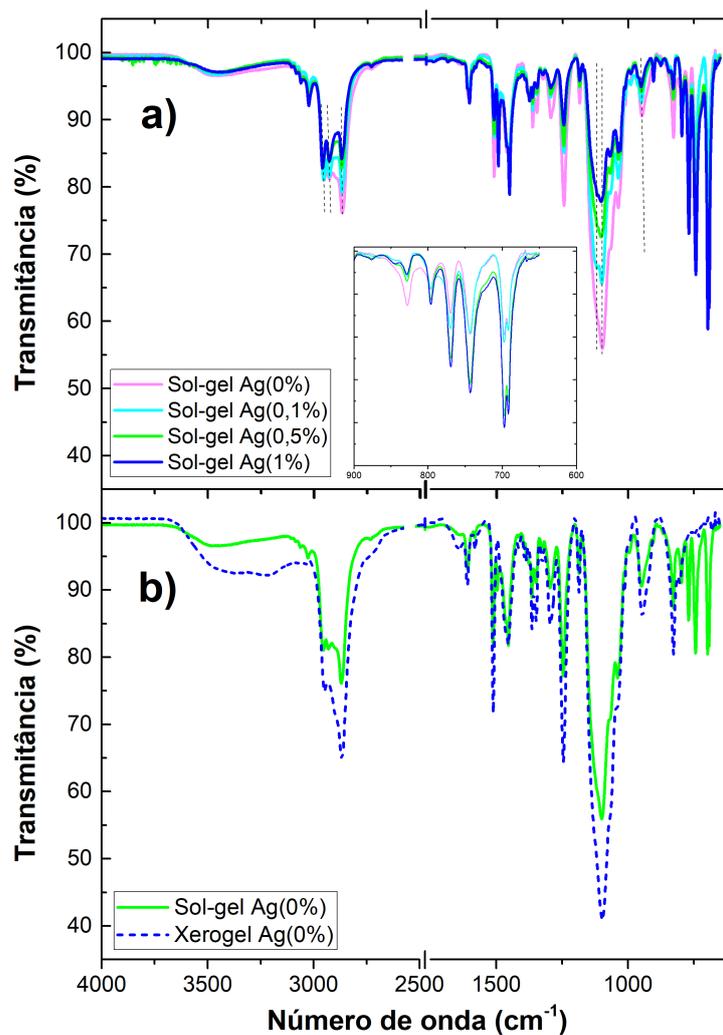


Figura 15 – Espectro via FTIR para as soluções de  $\text{TiO}_2$  com diferentes concentrações de Ag.

Por fim, a Figura 15b, mostra a solução de  $\text{TiO}_2$  em sua forma sólida, xerogel. Por meio dela, é possível perceber que essa formação ocorre mediante a evaporação do xileno, razão pela qual não são mais observados os picos via FTIR associados à essa solução.

Por fim, segundo o espectro apresentado na Figura 15b, a deposição dos filmes ocorre por meio da formação de um filme xerogel por evaporação do xileno, razão pela qual não é mais observado os picos via FTIR associados à essa solução.

#### 4.1.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Além da espectroscopia via FTIR, também foram realizadas nas soluções as medidas via UV-Vis com o objetivo de entender o comportamento dos *band gaps* das soluções de  $\text{TiO}_2$  e suas variações com a porcentagem de prata introduzida como elemento dopante. Os resultados decorrentes dessas medidas são apresentados a seguir.

A Figura 16a mostra os ajustes lineares realizados para a obtenção dos *band gaps* ópticos das soluções de  $\text{TiO}_2$ . Por meio dela, é possível perceber que o *band gap* decai com o acréscimo de prata (Figura 16b). Segundo a literatura [84, 85], a inclusão de íons metálicos como elemento dopante produz a diminuição do *band gap*. De acordo com nossos resultados, essa diminuição aumenta à medida em que a concentração do dopante aumenta. Se levarmos em conta os resultados reportados em compostos ternários  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [6], esta diminuição do *band gap* parece estar associada à substituição dos átomos de oxigênio pelos átomos de prata. Entretanto, os trabalhos desenvolvidos por Barone et al. [85] e Ahmed et al. [86] indicam que a causa dessa diminuição estaria associada com a formação de nanopartículas de prata que, por sua vez, produzem efeitos de confinamento quântico. Uma vez que o *band gap* foi calculado em solução de  $\text{TiO}_2$  sol-gel, em que as partículas se encontram na ordem de nanopartículas, essa última possibilidade parece ser coerente.

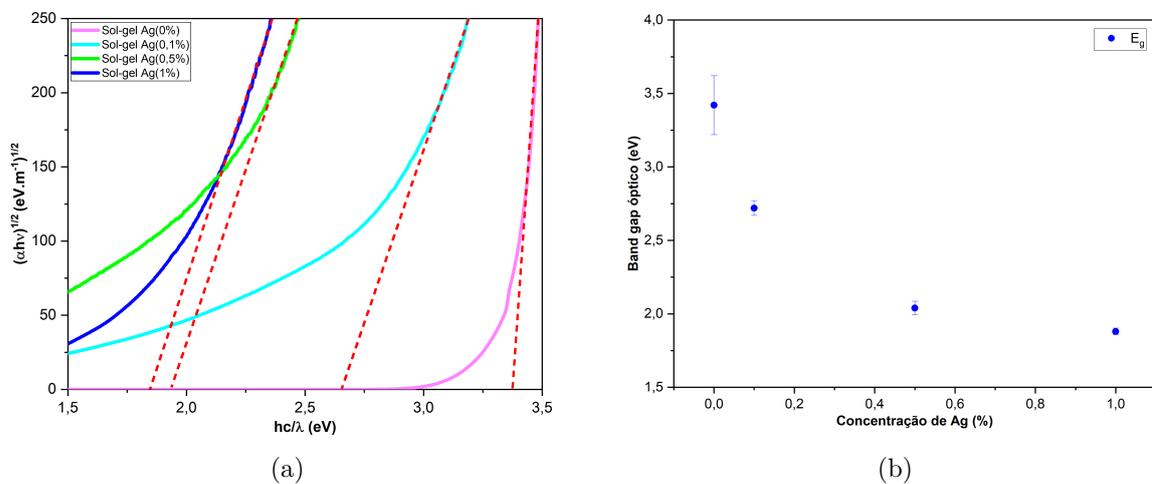


Figura 16 – (16a) Ajuste realizado a partir do método de Tauc para a obtenção dos *band gaps* ópticos das soluções de  $\text{TiO}_2$  considerando uma transição indireta ( $n = 1/2$ ) e (16b) *band gaps* encontrados em função da concentração de Ag.

De acordo com os resultados encontrados por meio da absorção na região UV-Vis para as soluções de  $\text{TiO}_2$ , observa-se que um aumento na concentração de  $\text{AgNO}_3$  produz o incremento tanto do tamanho das nanopartículas, quanto de sua concentração, como se mostra na Figura 17a-c. A Figura 17d corresponde ao diâmetro das nanopartículas de prata presentes nos substratos de vidro. Nota-se que há diferentes processos de limpeza, como indicado na legenda. Além disso, o diâmetro para o substrato de vidro presente na Figura 17c corresponde à média dos diâmetros da Figura 17d.

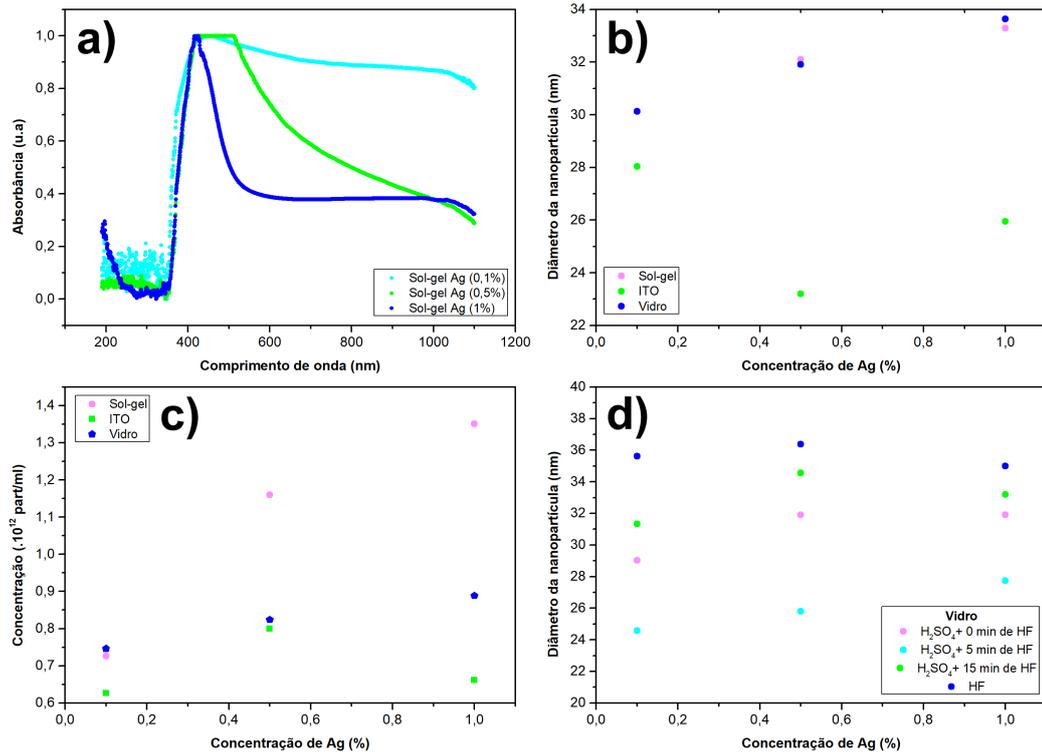


Figura 17 – Parâmetros obtidos a partir do espectro de absorbância para a solução e solução depositada em ITO e vidro, sendo (a) espectros de absorbância para as soluções dopadas com prata, (b) diâmetros das nanopartículas, (c) concentração das nanopartículas por ml e (d) diâmetro das nanopartículas para as amostras com substrato de vidro

A quantificação dos tamanho das nanopartículas de prata foram feitas a partir do espectro mostrado na Figura 17a, por meio da Equação 4.1:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{RPS} - \lambda_0}{L_1}\right)}{L_2}, \quad (4.1)$$

em que  $d$  é o diâmetro efetivo da nanopartícula,  $\lambda_{RPS}$  corresponde ao comprimento de onda no pico de ressonância plasmônica de superfície (RPS),  $\lambda_0$  corresponde ao valor do comprimento de onda onde ocorre a primeira inflexão no espectro de absorbância e  $L_1 = 6,53$  e  $L_2 = 0,0216$  são parâmetros teóricos referentes às nanopartículas de prata [87].

A partir da Equação 4.1 determinou-se o diâmetro efetivo das nanopartículas que é apresentado na Figura 17b. Por meio dela, percebe-se que, para a solução e a solução depositada no substrato de vidro, os valores obtidos foram próximos e variam de 30 a 34 nm. Isso indica que o substrato de vidro não atua na variação do tamanho das partículas, porém a concentração de prata aumenta, o que é coerente e esperado, uma vez que uma maior porcentagem de  $\text{AgNO}_3$  implica em um número maior de partículas de prata e também em uma maior aglomeração delas.

Para o substrato de ITO, há um comportamento diferente com relação à dopagem de prata. Nesse caso, o tamanho das nanopartículas decresce para 0,5% e volta a subir em 1% de dopagem, o que sugere que o tamanho das nanopartículas depende do substrato empregado.

Com relação à concentração das nanopartículas, seu valor foi quantificado por meio da Equação 4.2 [87]:

$$N = \frac{A \times 10^{14}}{d^2 \left[ -0,295 + 1,36 \exp \left( - \left( \frac{d-96,8}{78,2} \right)^2 \right) \right]}, \quad (4.2)$$

em que N corresponde à concentração de prata em partículas por ml, A corresponde ao valor da absorvância no pico escolhido para o cálculo do diâmetro d por meio da Equação 4.1.

Os valores encontrados são mostrados na Figura 17c. Por meio dela, percebe-se que a concentração das nanopartículas é maior na solução sol-gel e aumenta à medida em que a concentração de  $\text{AgNO}_3$  aumenta, embora que não de maneira proporcional. No caso dos filmes em vidro, a tendência é semelhante, porém em menor magnitude.

Para o caso da solução no substrato de ITO, é visto um comportamento diferente que pode estar relacionado com o diâmetro das nanopartículas, evidenciado na Figura 17b. Ao invés da concentração de nanopartículas aumentar com a concentração de prata, para o caso da dopagem com 1% de prata ela diminui, ao passo que seu tamanho aumenta. Esse comportamento mostra a relação entre o diâmetro e a concentração de nanopartículas. Contudo, a maior contribuição das nanopartículas é o efeito redutor do *band gap* do  $\text{TiO}_2$ , como se mostra na relação inversa entre os *band gaps*, o tamanho e a concentração das nanopartículas.

## 4.2 Caracterização dos filmes depositados nos substratos: heteroestruturas

### 4.2.1 Caracterização estrutural e química

As amostras com substrato de silício tipo p e tipo n foram submetidas à caracterização estrutural e caracterização química. Para isso, em relação à caracterização estrutural, foram empregadas a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia por Difração de Raios-X (DRX) ao passo que a caracterização química foi realizada por meio da Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS, do inglês *Energy X-ray Dispersive Spectroscopy*) e por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Os detalhes são apresentados a seguir.

#### 4.2.1.1 Caracterização via microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 18 apresenta a micrografia via MEV da superfície das amostras (18a) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) e (18b) n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), com aumento de 5000X, 500X e uma imagem inserida de 3000X. Na amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) é possível observar algumas manchas que diferem do substrato empregado e na amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) nota-se a presença de pequenas partículas arredondadas por toda sua superfície. Como na amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) o TiO<sub>2</sub> depositado não possui dopagem com prata, houve a suspeita de que essas partículas estão relacionadas a algum contaminante químico. O mesmo ocorre para a amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), com relação às manchas observadas, porém, nesse último caso, as manchas são relacionadas com a formação de aglomerados de TiO<sub>2</sub> em diferentes densidades. Essas conclusões são vistas na próxima seção ao se tratar da análise química via EDS.

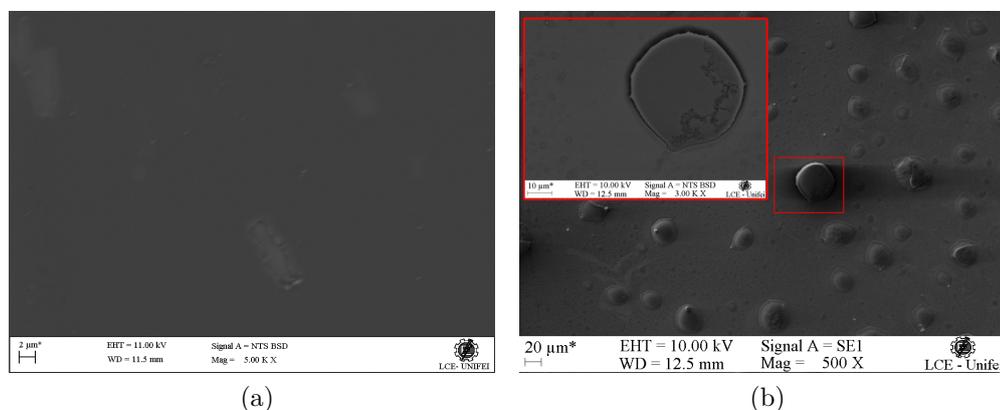


Figura 18 – Micrografias via MEV das superfícies das amostras (18a) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), com aumento de 5000X, e (18b) n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), com aumento de 500X e um inserte de 3000X .

Durante o processo de sinterização ocorreu um processo de relaxação da superfície formando defeitos na superfície das amostras. O diâmetro efetivo destes defeitos presentes na superfície da amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) foi obtido por meio do software de processamento de imagens, *ImageJ*, e varia de 2,33 a 46,02  $\mu\text{m}$ . A distribuição desse diâmetro é mostrada na Figura 19 por meio do histograma obtido com a ajuda do software *Origin*. Nele é possível perceber o pico em 6,25  $\mu\text{m}$ , que representa a média dos diâmetros obtidos. Além disso, a fim de obter a variância do pico, foi realizado um ajuste pela distribuição Log-Normal que apresentou um desvio padrão de 0,84  $\mu\text{m}$ .

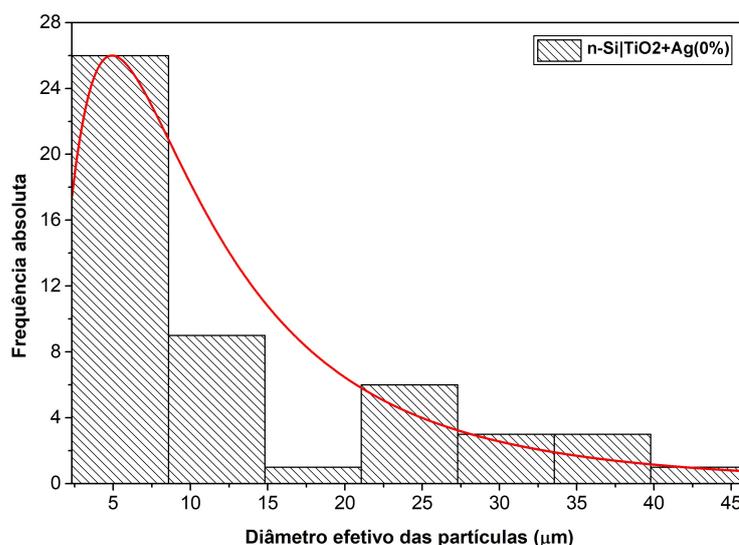


Figura 19 – Histograma com a distribuição dos diâmetros dos defeitos formados na superfície do filme fino de TiO<sub>2</sub> na micrografia da amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%).

Para as amostras em que o TiO<sub>2</sub> foi dopado com prata, o valor do diâmetro efetivo das partículas na superfície variou de 0,37 a 46,65  $\mu\text{m}$ , sendo o menor valor encontrado para a amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,1%) e o maior valor para a amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%). Nesse caso, sabe-se que se trata de partículas de prata devido à análise realizada via EDS, que será apresentada na Seção 4.2.1.2.

A Figura 20 mostra a micrografia via MEV da superfície das amostras p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) (Figura 20a) e n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) (Figura 20b), com ampliação de 500X. Elas apresentaram uma maior uniformidade com relação a não formação de defeitos superficiais durante a sinterização. As suas superfícies apresentam regiões distintas que estão relacionadas ao TiO<sub>2</sub> e a prata depositada. A Figura 21 mostra os histogramas obtidos para as amostras p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) (Figura 20a) e n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) (Figura 20b); por meio deles obteve-se os valores médios dos diâmetros efetivos, iguais a 2,69  $\mu\text{m}$  para a amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) e 5,62  $\mu\text{m}$  para a amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%). Além disso, para obter a variância dos picos, foi realizado um ajuste pela distribuição Log-Normal que apresentou um desvio padrão de 0,40  $\mu\text{m}$  para a amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) e 0,29  $\mu\text{m}$  para a amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%).

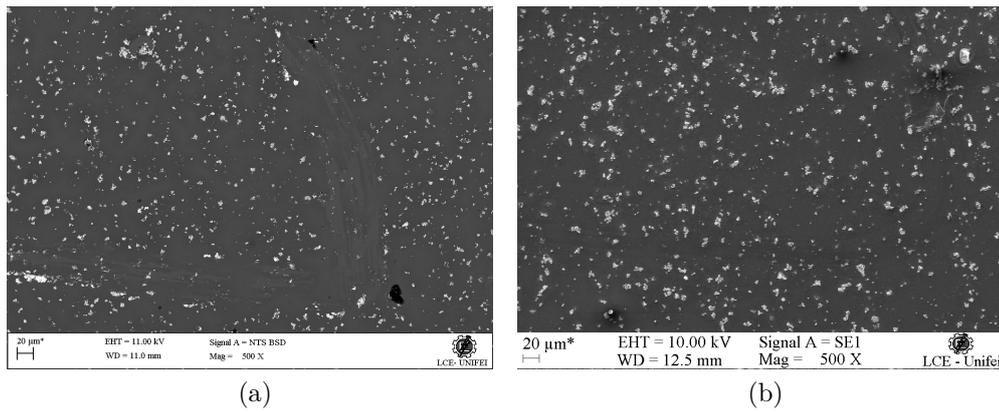
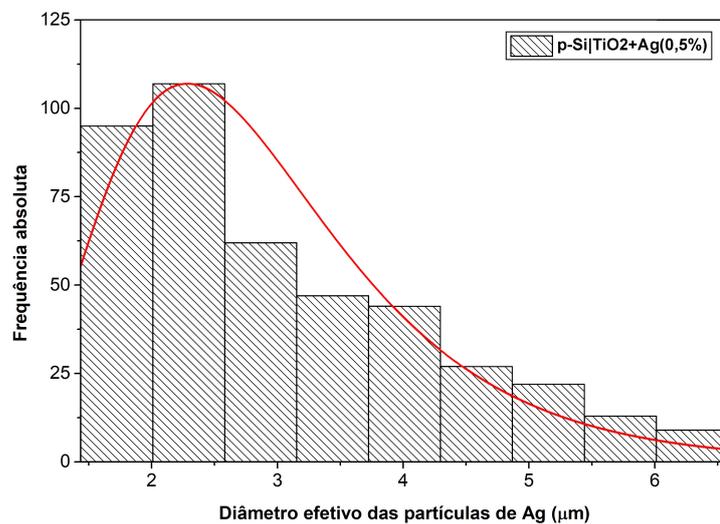
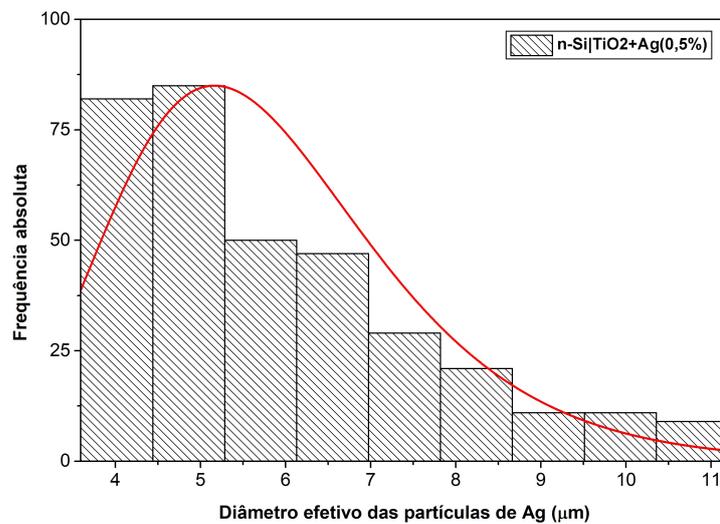


Figura 20 – Micrografias via MEV das superfícies das amostras (20a) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) e (20b) n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%).



(a)



(b)

Figura 21 – Histograma com a distribuição dos diâmetros das partículas das micrografias das amostras (21a) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) e (21b) n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%).

A diferença entre os diâmetros efetivos está associada à aglomeração das partículas de prata. Nesse caso, os maiores valores encontrados são de grandes aglomerados de partículas enquanto os menores são de pequenos aglomerados de partículas isoladas. Como o *software ImageJ* aproxima as partículas a círculos, os aglomerados são tratados como um único círculo de determinada área, não havendo contagem ou distinção em relação ao número de partículas de prata agrupadas. Além disso, a diferença entre o tamanho das partículas também está associada ao processo em que foi realizada a síntese do  $\text{TiO}_2$ . Como é um processo de baixo custo, certas limitações mostram-se presentes. Uma dessas limitações está justamente no controle do tamanho das partículas, mesmo partículas não aglomeradas apresentam diferentes tamanhos entre si.

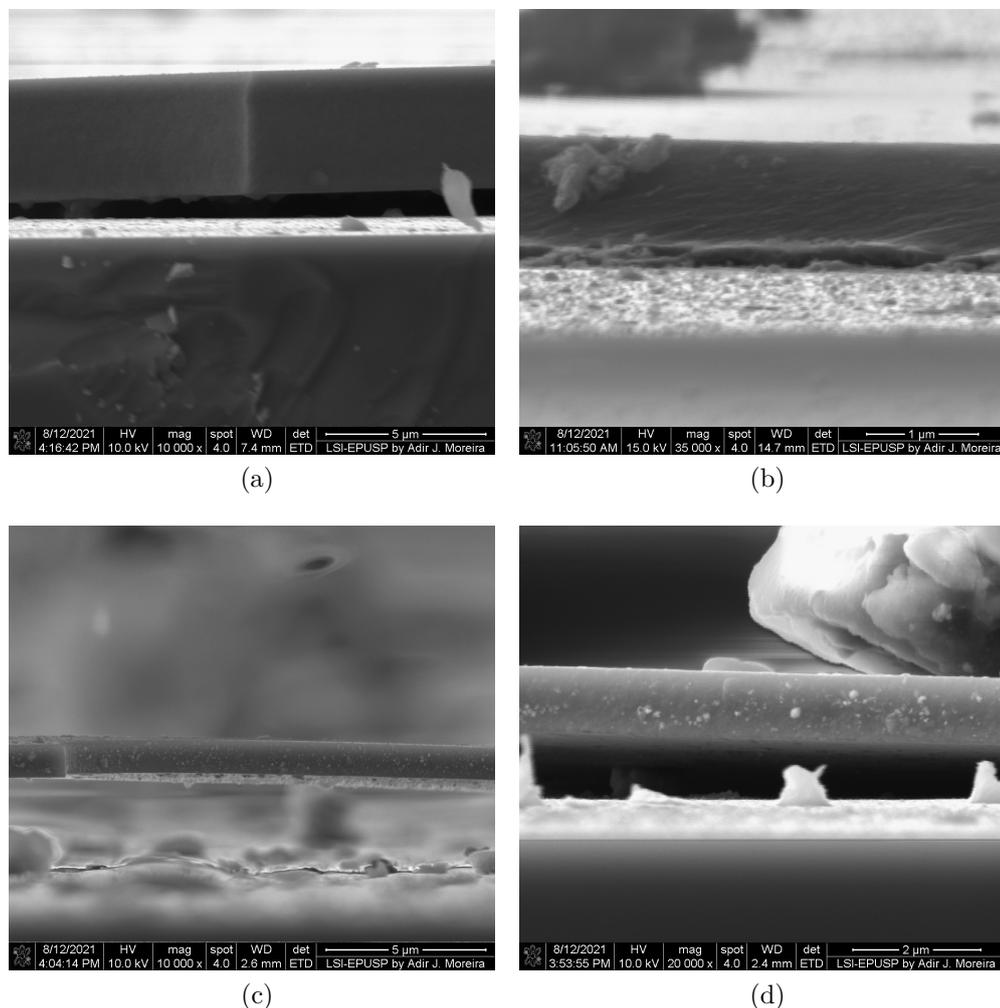


Figura 22 – Imagens via MEV das seções transversais das amostras (22a) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), (22b) n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%), (22c) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) região 1 e (22d) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) região 2.

A espessura do filme de  $\text{TiO}_2$  também pôde ser estimada com a ajuda do *software ImageJ*. A Figura 22 mostra as amostras (Figura 22a) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), (Figura 22b) n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%), (Figura 22c) e (Figura 22d) p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%). Nessas amostras foi

possível calcular a espessura do filme por meio das micrografias das seções transversais nos lugares em que o filme apresentou rachaduras. O valor das espessuras variou de 1,07 a 3,35  $\mu$ . Essa variação na espessura dos filmes pode ser explicada pelo processo de deposição empregado. A técnica utilizada não oferece grande precisão no controle da espessura, o que explica a variação encontrada.

Para verificar se o filme foi depositado uniformemente sobre as amostras, uma segunda medida da espessura foi realizada na amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%). Essa medida foi feita em outra região do filme de TiO<sub>2</sub> que também rachou e se descolou do substrato. Nesse caso, os valores foram semelhantes, a primeira região do filme, mostrada na Figura 22c, apresentou uma espessura de 1,07  $\mu$ m enquanto a segunda região do filme, mostrada na Figura 22d, apresentou uma espessura de 1,19  $\mu$ m. Esse é um resultado importante, pois indica que o TiO<sub>2</sub> foi depositado uniformemente sobre a superfície do substrato.

#### 4.2.1.2 Caracterização via espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

Como visto na seção 4.2.1.1, as amostras p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) e n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) apresentaram certas irregularidades em suas superfícies. Por meio das medidas realizadas via EDS é possível perceber que no caso da amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), as manchas encontradas correspondem à uma região exposta de silício do substrato utilizado. Essa conclusão se dá pela análise do mapa de distribuição de elementos químicos (Figura 23), juntamente com o espectro da composição química da amostra (imagem inserida na Figura 23). Os elementos químicos e suas respectivas concentrações são indicados na Tabela 7.

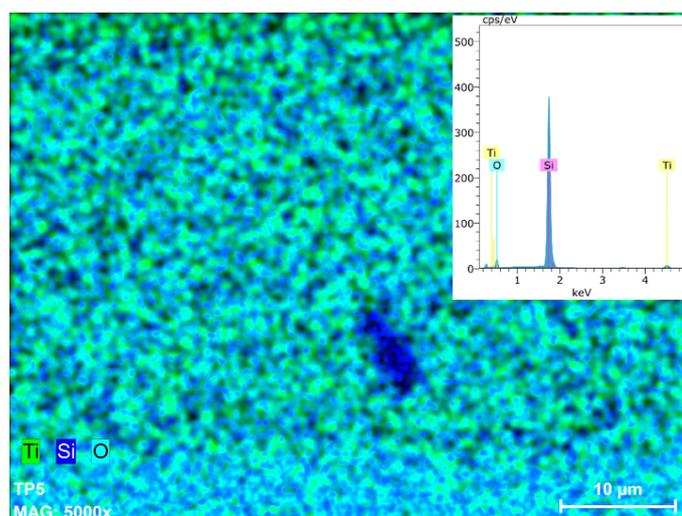


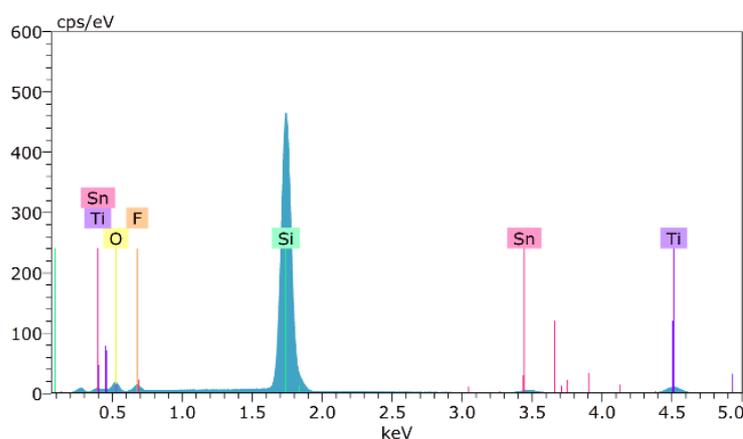
Figura 23 – Elementos químicos presentes na amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) por meio do mapa de distribuição de elementos químicos e imagem inserida do espectro de distribuição.

Para a amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), as manchas encontradas não se referem ao silício como é o caso da p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%). Nela, a mancha vista corresponde à uma contaminação química de F (Flúor). Essa contaminação é evidenciada no mapa de distri-

Tabela 7 – Composição química da amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) obtida via EDS.

Elemento	Número Atômico	Conc. Normalizada (%)	Con. Atômica (%)	Erro (%)
O	8	9,73	16,49	1,21
Si	14	81,21	78,39	3,34
Ti	22	9,06	5,13	0,33

buição de elementos químicos, mostrado na Figura 24, juntamente com a imagem inserida do espectro da composição química da amostra. A incorporação do F como contaminante provavelmente ocorreu durante o processo de limpeza, uma vez que é utilizado ácido fluorídrico (HF) em uma de suas etapas. A hipótese é que, para essa amostra, a limpeza posterior à aplicação do HF não tenha sido suficiente para retirar o HF presente, o que resultou na contaminação encontrada. A Tabela 8 indica a composição química da amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), nela é possível ver a concentração do flúor anteriormente citado e também de estanho. Esse último contaminante provavelmente está associado à utilização do forno utilizado nos processos de tratamento térmico, uma vez que outras amostras, que contêm esse elemento, foram anteriormente preparadas nesse equipamento.

Figura 24 – Espectro dos elementos químicos presentes na amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%).Tabela 8 – Composição química da amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) obtida via EDS.

Elemento	Número Atômico	Conc. Normalizada (%)	Con. Atômica (%)	Erro (%)
O	8	5,30	9,48	0,73
F	9	2,69	4,05	0,40
Si	14	77,80	79,18	3,28
Ti	22	10,86	6,48	0,42
Sn	50	3,35	0,81	0,15

Na Seção 4.2.1.1 foi falado que as partículas presentes nas superfícies das amostras em que o  $\text{TiO}_2$  foi dopado com prata eram referentes à própria prata. Essa conclusão é feita após a análise das imagens obtidas via EDS das superfícies das amostras, mostradas nas Figuras 25 e 26, que correspondem às amostras p-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(0,5%) e n-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(0,5%), respectivamente. Nelas é mostrado o mapa de distribuição de elementos químicos e o espectro da composição química das amostras. Vale ressaltar que essas amostras foram escolhidas para representar os resultados obtidos para os casos em que o  $\text{TiO}_2$  foi dopado com outras concentrações de prata, uma vez que apresentaram maior uniformidade de partículas em suas superfícies.

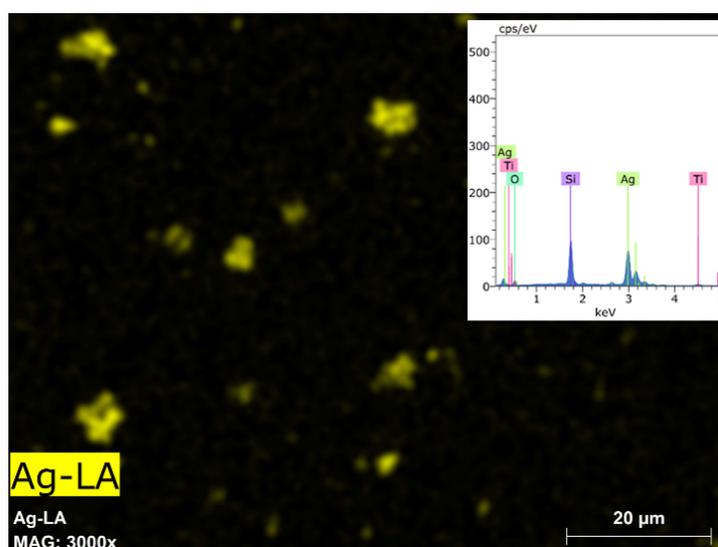


Figura 25 – Elementos químicos presentes na amostra p-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(0,5%) por meio do mapa de distribuição de elementos químicos e imagem inserida do espectro de distribuição.

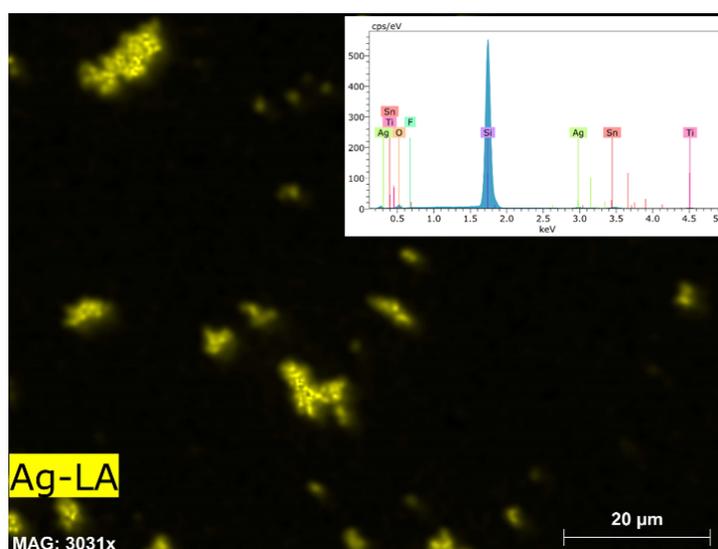


Figura 26 – Elementos químicos presentes na amostra n-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(0,5%) por meio do mapa de distribuição de elementos químicos e imagem inserida do espectro de distribuição.

Tabela 9 – Composição química pontual da amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) obtida via EDS.

Elemento	Número Atômico	Conc. Normalizada (%)	Con. Atômica (%)	Erro (%)
O	8	5,09	17,40	0,60
Si	14	22,45	43,71	0,82
Ti	22	3,39	3,87	0,13
Ag	47	69,07	35,02	1,97

Tabela 10 – Composição química da amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) obtida via EDS.

Elemento	Número Atômico	Conc. Normalizada (%)	Con. Atômica (%)	Erro (%)
O	8	2,77	5,01	0,42
F	9	0,21	0,32	0,07
Si	14	89,03	91,89	3,80
Ti	22	2,15	1,30	0,11
Ag	47	2,31	0,62	0,11
Sn	50	3,54	0,86	0,15

As Tabelas 9 e 10 contêm os valores das concentrações dos elementos químicos presentes nas amostras p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) e n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%), respectivamente. Para o caso da amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%), o espectro de composição química é pontual e se refere a uma das partículas de prata presente na superfície da amostra, por isso a baixa intensidade do pico de silício presente no espectro.

#### 4.2.1.3 Caracterização via espectroscopia por difração de raios-X (DRX)

A Figura 27 mostra os espectros via DRX das amostras p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,1%), p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) e p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%). Nela é possível perceber o pico de maior intensidade que aparece em  $2\theta = 68,92^\circ$ , esse pico é bem conhecido e está associado ao silício [88], utilizado como substrato. Além disso, a imagem inserida na Figura 27 mostra os picos encontrados para a amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) em  $2\theta = 38,12^\circ$  e  $44,32^\circ$ , esses picos são referentes à prata utilizada na dopagem do TiO<sub>2</sub> [89]. Nas outras amostras não há a presença dos picos correspondentes à prata, o que não necessariamente indica sua ausência, uma vez que foi possível perceber sua presença na superfície das amostras por meio das medidas realizadas via EDS. Nesse caso, a ausência de prata nas imagens via DRX pode estar relacionada com a direção em que a medida foi

realizada, a região analisada ou a baixa intensidade da prata encontrada.

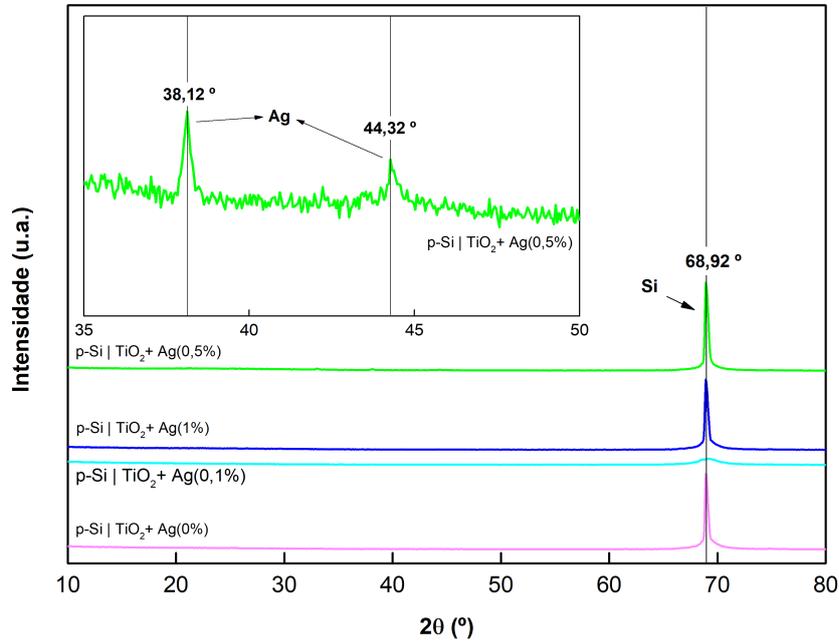


Figura 27 – Espectro via DRX para as amostras com substrato de silício tipo p.

A Figura 28 mostra os espectros via DRX das amostras n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%), n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,1%), n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) e n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%). Nela é possível perceber o pico de maior intensidade em  $2\theta = 26,45^\circ$ , ele é um pico característico que corresponde ao TiO<sub>2</sub> em sua fase anatase [90, 91, 92, 93]. Além disso, pela imagem inserida referente à amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%), presente na Figura 28, é possível perceber a presença de outros três picos, dois deles relacionados à prata,  $2\theta = 64,57^\circ$  e  $77,41^\circ$  [94], e outro relacionado ao TiO<sub>2</sub> em fase anatase,  $2\theta = 38,17^\circ$  [90, 91, 92, 93]. Além disso, há a presença de um pico característico do silício em  $2\theta = 68,97^\circ$  [88]. Para as outras amostras esses picos se mostraram ausentes, o que novamente não indica a ausência da prata, uma vez que ela é vista pela medida via EDS. A mesma discussão vale para o TiO<sub>2</sub> depositado, no qual ele é visto via EDS, porém não via DRX.

Pela análise via DRX é possível perceber que o TiO<sub>2</sub> formou sua fase anatase para o substrato de silício tipo n, no entanto, para o substrato de silício tipo p os picos que correspondem ao padrão para essa fase se encontram ausentes. Essa ausência pode estar relacionada com a região em que a medida foi realizada e sua direção, mas também pode ocorrer que o TiO<sub>2</sub> nesse substrato se encontre de forma amorfa ou em pequena quantidade, o que explicaria sua ausência no espectro analisado.

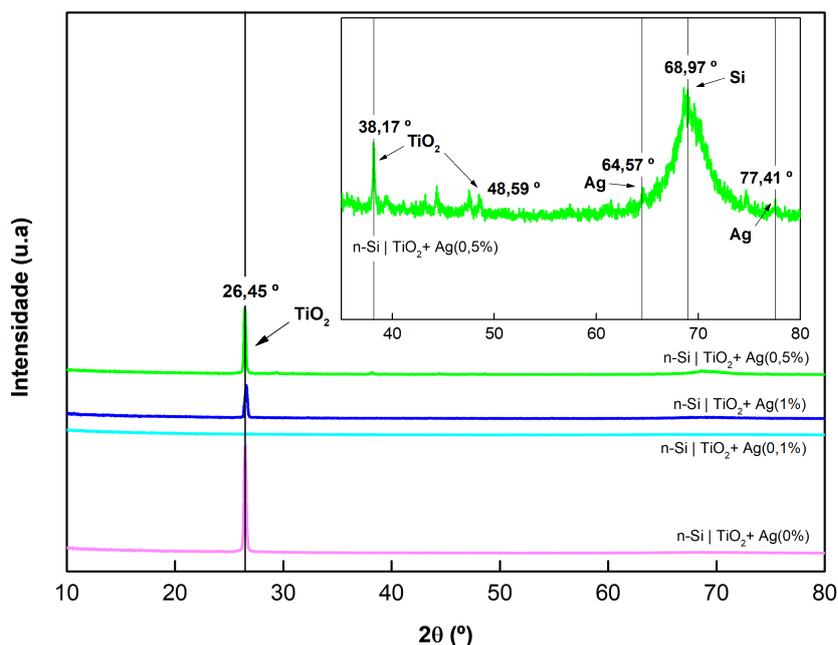


Figura 28 – Espectro via DRX para as amostras com substrato de silício tipo n.

#### 4.2.1.4 Caracterização via espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 29 mostra o espectro via FTIR das amostras com substrato de silício tipo p. Nela é possível perceber uma banda presente por volta de  $650\text{ cm}^{-1}$ , que provavelmente corresponde ao  $\text{TiO}_2$  na fase anatase [95, 96]. Geralmente essa é uma banda larga vista entre  $400$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  [95, 96], porém, por limitações do equipamento utilizado na obtenção dos dados, é apenas possível ver o início da banda, dessa forma não se pode precisar que corresponde ao  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, apenas sugerir. Além disso, podem ser observadas as bandas em  $1747\text{ cm}^{-1}$  e  $1371\text{ cm}^{-1}$  que correspondem ao  $\text{TiO}_2$  com alto nível de pureza [97].

No grupo com substrato de silício tipo n, mostrado na Figura 30, é perceptível uma larga banda de  $3600$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$  relacionada com o estiramento O-H do grupo hidroxila [98] e indica umidade presente da amostra. Nela também pode-se notar a presença da banda em  $1747\text{ cm}^{-1}$ , também presente nas amostras com substrato de silício tipo p, e que também indica a presença do  $\text{TiO}_2$  com alto nível de pureza. Além disso, também é possível perceber uma banda por volta de  $2100\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à ligação N=N, provavelmente proveniente da dopagem com  $\text{AgNO}_3$  [99].

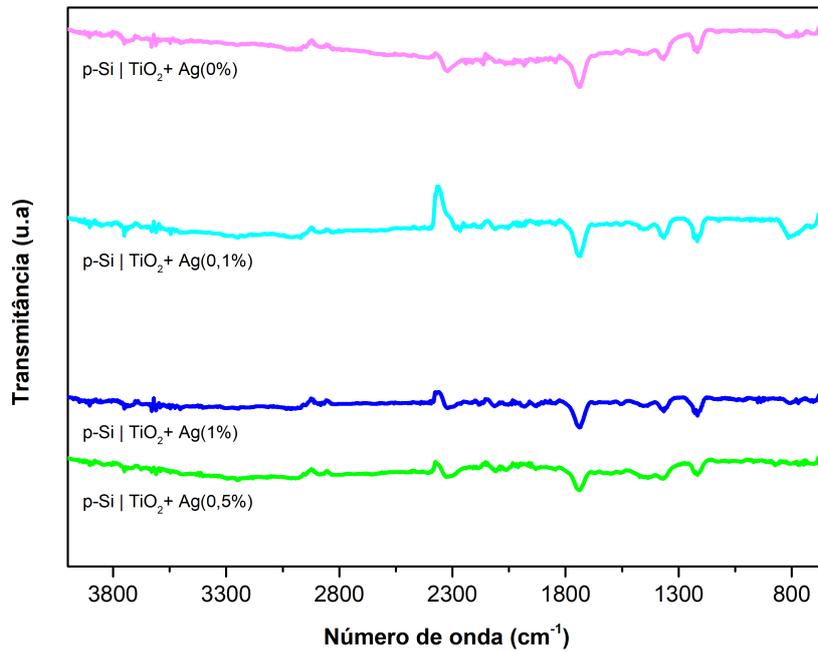


Figura 29 – Espectro via FTIR para as amostras com substrato de silício tipo p.

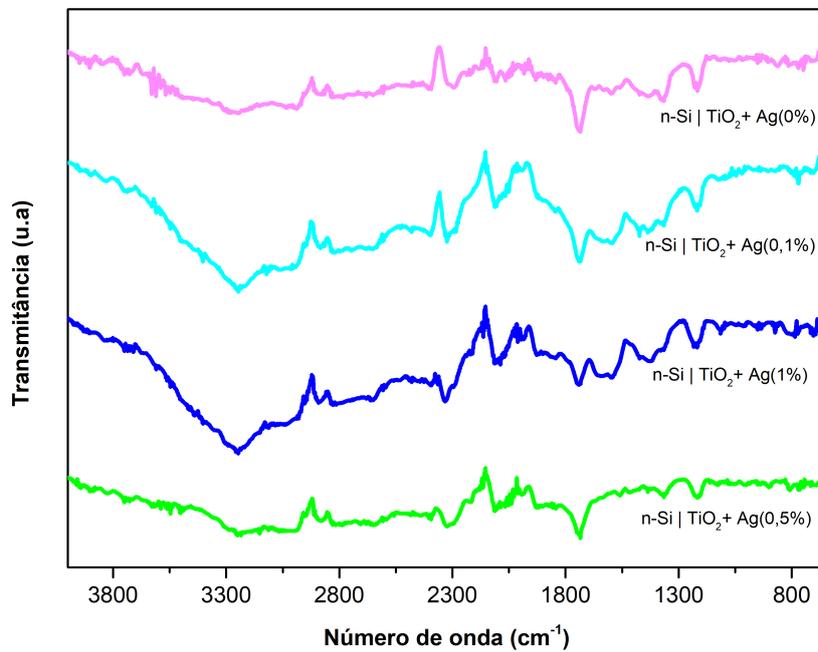


Figura 30 – Espectro via FTIR para as amostras com substrato de silício tipo n.

#### 4.2.2 Caracterização óptica

A caracterização óptica traz os resultados obtidos por meio das caracterizações via espectroscopia UV-VIS, utilizando o método de Tauc e função de Kubelka-Munk. Nesse

sentido, principalmente sobre esses dois últimos, é importante ressaltar que o *band gap* obtido é o *band gap* óptico. Por questões de simplificação, chamaremos apenas de *band gap*.

#### 4.2.2.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Como discutido na Seção 2.3, o método de Tauc e a função de Kubelka-Munk fornecem o *band gap* óptico ( $E_g$ ), chamado apenas de *band gap* a fim de simplificações na escrita, por meio de um ajuste realizado na região linear das curvas  $((\alpha h\nu)^n \times hc/\lambda)$  e  $((F(R)h\nu)^n \times hc/\lambda)$ . O valor de  $n$  presente nas duas equações corresponde ao tipo de transição eletrônica entre os níveis energéticos de valência e condução, sendo  $n = 2$  para uma transição direta permitida,  $n = 1/2$  para uma transição indireta [100].

Nesse sentido, a Figura 31 traz os ajustes lineares realizados nas amostras com substrato de silício (31a), ITO e vidro (31b) considerando uma transição indireta ( $n = 1/2$ ). Utiliza-se a função de Kubelka-Munk para as amostras com substrato de silício, uma vez que o espectro obtido a partir delas é um espectro de refletância difusa, no caso das amostras de ITO e vidro, utiliza-se apenas o método de Tauc, uma vez que o espectro utilizado é o espectro de absorbância.

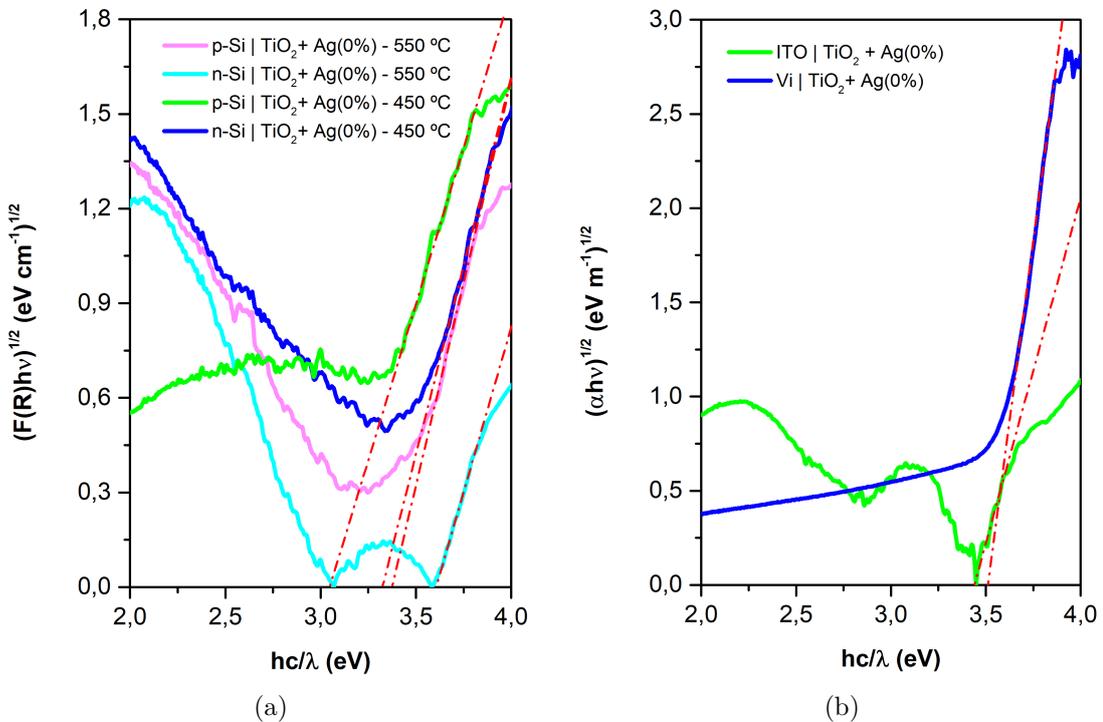


Figura 31 – Obtenção dos *band gap* para uma transição indireta ( $n = 1/2$ ), via Kubelka-Munk, das amostras com substrato de silício (31a) e método de Tauc para as amostras com substrato ITO e vidro (31b).

Na Figura 31 são mostradas as amostras em que não há a dopagem com prata apenas para apresentar, como forma de exemplo, a região em que o ajuste foi realizado,

porém os ajustes foram feitos em todas as outras amostras com as diferentes concentrações de prata (0%, 0,1%, 0,5% e 1%). Apesar da Figura 31 apresentar apenas os ajustes para uma transição indireta ( $n = 1/2$ ), foi necessário realizar os ajustes considerando uma transição direta ( $n = 2$ ), como mostrado na Figura 32 para as amostras não dopadas, uma vez que não existe um pleno consenso na literatura sobre a natureza da transição do  $\text{TiO}_2$ .

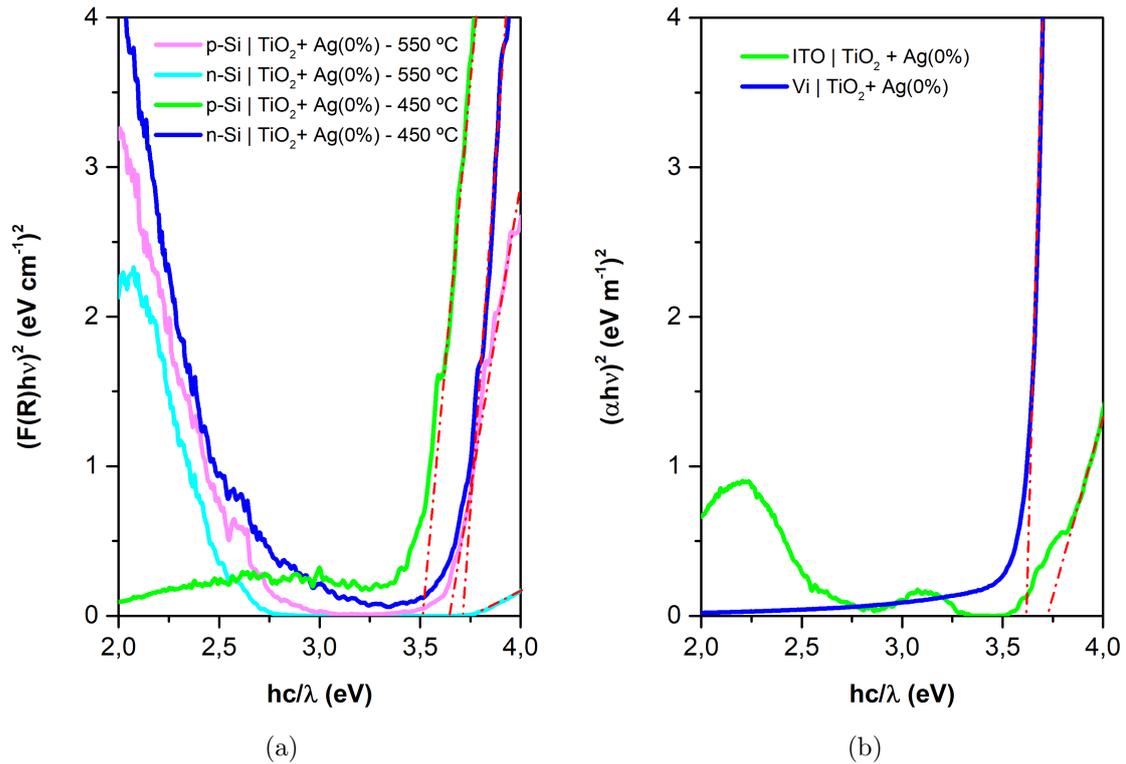


Figura 32 – Obtenção dos *band gap* para uma transição direta ( $n = 2$ ), via Kubelka-Munk para as amostras com substrato de silício (32a) e método de Tauc para as amostras com substrato ITO e vidro (32b).

Por exemplo, Kundu & Modal [101] indicam que o  $\text{TiO}_2$  também possui *band gap* direto, ao passo que a maioria o considera como sendo de transição indireta [102]. Por essa razão não é incomum encontrar artigos reportando essas duas possibilidades [103]. Como o tipo de transição eletrônica, juntamente com o valor do *band gap*, varia em função de parâmetros estruturais, morfológicos e químicos [1, 2, 11, 12], é impossível inferir o tipo de transição presente em cada uma delas sem realizar um estudo detalhado que vise a determinação desses parâmetros. Além disso, a literatura reporta que mesmo a fase cristalina anatase pode possuir os dois tipos de transição, direta ou indireta, dependendo das condições de sua síntese [101]. Dessa forma, seguindo esse raciocínio, os *band gaps* das nossas amostras foram calculados para os dois casos e os valores encontrados para cada uma das amostras, considerando as transições eletrônicas direta e indireta, são apresentados nos histogramas mostrados nas Figuras 33 e 34, ao passo que os valores específicos para todo

o grupo de amostras estudado neste trabalho se encontram compilados nas Tabelas 16 e 17, respectivamente, no Apêndice A.

Como mencionado, a Figura 33 mostra o histograma obtido a partir dos valores encontrados para os *band gaps* das diferentes amostras considerando a transição eletrônica direta ( $n = 2$ ). Ele foi ajustado por meio de uma curva de distribuição normal que forneceu um valor de desvio padrão igual a 0,15 eV e média dos *band gap* igual a 3,70 eV. Ainda pela Figura 33 é possível perceber que a curva se ajusta bem a uma curva de distribuição normal, que pode indicar que, no geral, o *band gap* gira em torno do valor médio de 3,70 eV. Nesse caso, os substratos, apesar de terem sua influência, não são majoritariamente determinantes para a variação dos *band gaps*. Esse fato, por sua vez, não ocorre para o cálculo do *band gap* considerando uma transição indireta, como discutido mais adiante. O alto valor do *band gap* médio encontrado ainda é reportado na literatura, e geralmente é encontrado ao se considerar transições eletrônicas diretas [104].

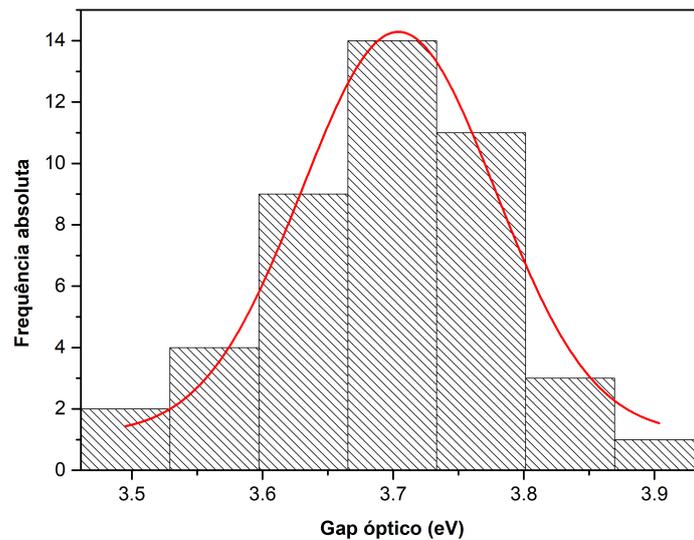


Figura 33 – Histograma obtido por meio dos valores dos *band gap* ópticos das amostras, para uma transição direta ( $n = 2$ ).

A Figura 34 mostra o histograma obtido a partir dos valores dos *band gap* considerando uma transição eletrônica indireta ( $n = 1/2$ ). Nela é possível perceber que, diferente da Figura 33, a distribuição não se comporta como uma única curva de distribuição normal, mas possui dois picos marcados, sendo o de maior valor referente aos filmes depositados em vidro. A quantificação do *band gap* a partir desse histograma foi realizada por ajuste da curva usando duas distribuições gaussianas. Os resultados mostram que o *band gap* associado ao primeiro pico tem valor médio igual a 3,21 eV, com desvio padrão de 0,24 eV, enquanto para o segundo pico encontrou-se uma média de 3,56 eV e um desvio padrão de 0,17 eV. Esses valores são coerentes com a literatura, uma vez que é reportado

que a fase anatase possui um *band gap* na ordem de 3,2 eV que pode variar para valores mais altos até 3,59 eV [1, 2, 11, 12], de acordo com o método empregado.

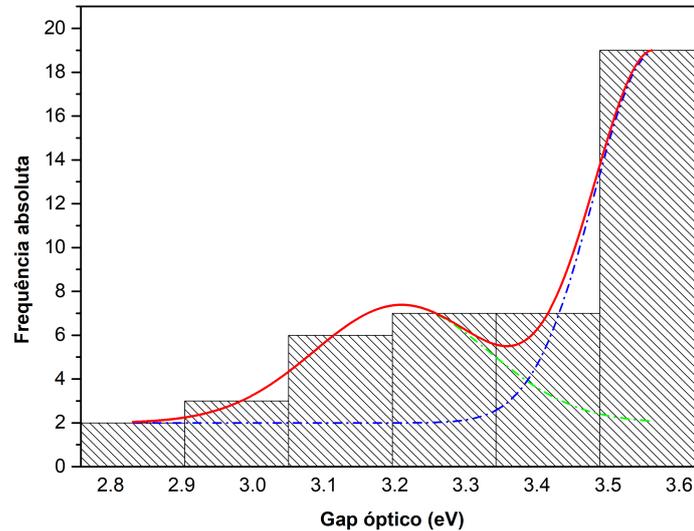


Figura 34 – Histograma obtido por meio dos valores dos *band gap* ópticos das amostras, para uma transição indireta ( $n = 1/2$ ).

Considerando as amostras com maior *band gap*, as com solução depositada em vidro, esse maior valor pode estar associado com a forma da medida, uma vez que elas foram calculadas a partir dos espectro de absorção, ao passo que para os filmes depositados em silício foram calculados usando o espectro de refletância através do método de Kubelka-Munk [45]. O emprego do espectro de absorção introduz menor possibilidade de erro, uma vez que não há a necessidade de realizar aproximações por meio da função de Kubelka-Munk .

Apesar de que os resultados mostrados nas Figuras 33 e 34 mostram um comportamento análogo ao reportado na literatura para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , a quantificação do *band gap* do  $\text{TiO}_2$  em sol-gel mostra uma dependência com a concentração de prata (Figura 16b). De forma análoga, o efeito da prata nos filmes depositados sobre silício, vidro e ITO são mostrados na Figura 35, evidenciando o efeito da prata como elemento dopante sobre o *band gap*. Um fato interessante a salientar é que no caso do silício, a variação do *band gap* depende do tipo de dopagem, uma vez que para o filme sobre silício tipo p apresenta um perfil oposto ao observado no silício tipo n. Se ainda considerarmos os valores observados tanto no vidro, quanto no ITO, percebemos que o valor do *band gap* não apenas depende do tamanho das nanopartículas de prata formadas dentro dos filmes, mas também do tipo de substrato utilizado.

A Figura 35 mostra a relação entre os *band gap* encontrados para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n em função da concentração da dopagem com prata.

Nela, percebe-se que o *band gap* para os substratos de silício decresce com o acréscimo de prata, exceto para as amostras p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) e n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%), nas quais o comportamento é o oposto. Para as amostras de ITO percebe-se que o *band gap* varia com o acréscimo de prata, principalmente para a amostra ITO|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,1%). No caso das amostras com substrato de vidro, o *band gap* permaneceu aproximadamente constante, o que pode indicar pouca interação da prata com esse tipo de substrato.

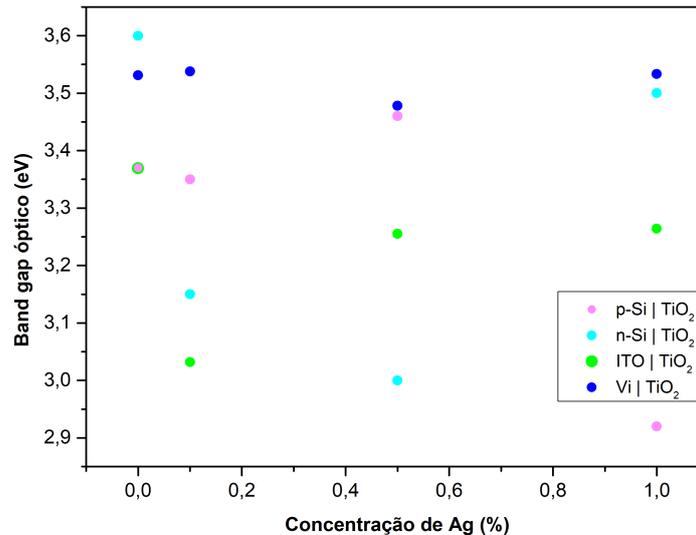


Figura 35 – Relação dos *band gaps* em função da concentração de Ag, considerando uma transição indireta ( $n = 1/2$ ).

Como visto, em uma análise geral, o valor dos *band gap* encontrado para as diferentes amostras variou de substrato para substrato, principalmente no que diz respeito ao substrato de vidro, sendo os valores semelhantes ao que se encontra na literatura [1, 2, 11, 12]. Em uma análise direcionada, quando se olha separadamente para cada grupo de amostras, em relação aos substratos, se percebe um comportamento interessante da variação do *band gap* que pode ser utilizado para explicar os comportamentos vistos na próxima seção, que trata da caracterização elétrica das amostras.

### 4.2.3 Caracterização Elétrica no regime contínuo

A seção de caracterização elétrica corresponde aos resultados obtidos por meio das caracterizações realizadas via curvas de corrente-tensão, espectroscopia de impedância eletroquímica e análise via Mott-Schottky.

#### 4.2.3.1 Curvas de Corrente-Tensão

Para as medidas das curvas de corrente-tensão (I-V), foi utilizado um intervalo de tensão de -3,5 a 3,5 V e foram analisados três substratos diferentes: silício tipo p, silício

tipo n e ITO. Os resultados são apresentados a seguir, considerando que as medidas foram realizadas em temperatura ambiente ( $\approx 23^\circ\text{C}$ ).

De acordo com a literatura sobre homo e heterojunções [6, 10, 59], espera-se que o comportamento elétrico seja semelhante ao de um diodo de junção seguindo o modelo de Schockley, com suas respectivas diferenças na corrente de saturação, como foi indicado na Seção 2.5.1. Entretanto uma primeira tentativa para o ajuste das curvas seguindo esse modelo não foram bem-sucedidas. Isso se deve ao fato de que as curvas semilogarítmicas I-V analisadas apresentam um incremento na corrente tanto no regime anódico quanto catódico indicando a presença de mais de um diodo em arranjo oposto. Nesse sentido, baseado em uma análise estrutural das junções propôs-se que os dispositivos são formados pela junção em série de três diodos, como se mostra no diagrama esquemático na Figura 36. Cada um desses diodos está associado a uma interface presente no dispositivo.

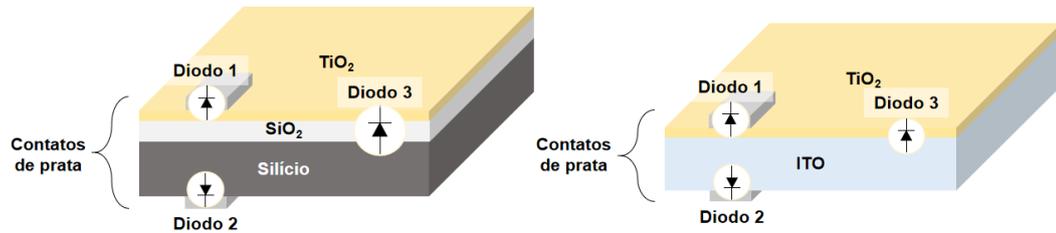


Figura 36 – Diagrama esquemático das amostras com substrato de silício e ITO.

A respeito das interfaces temos: (1) interface substrato/contato, (2) substrato/ $\text{TiO}_2$ , e (3)  $\text{TiO}_2$ /contato, no qual o substrato pode ser o silício ou o ITO. Cada um desses diodos contribui com a corrente elétrica total que passa pelo dispositivo. Por simplicidade e facilidade na análise das curvas experimentais, assumiu-se que as três junções obedecem ao modelo Schottky. Contudo, é importante salientar que a junção substrato/ $\text{TiO}_2$ , embora siga o modelo de Schockley, sua corrente de saturação é parecida como a descrita na Equação 2.22 [6, 10, 59]. Assim, o modelo matemático que descreve o comportamento elétrico dos nossos dispositivos é expresso matematicamente pela Equação 4.3, em que  $\eta_i$  e  $I_{si}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) correspondem, respectivamente, ao coeficiente de idealidade e à corrente dos diodos.

Em uma segunda tentativa de ajuste da curva experimental I-V observou-se a necessidade de incluir o efeito da resistência de *shunt* (Equação 2.23) em cada diodo. Entretanto, o emprego desse novo parâmetro torna difícil o ajuste da curva experimental por tornar a equação que descreve o modelo mais complexa. Assim para resolver essa dificuldade, levou-se em consideração o raciocínio apresentado na seção 2.5.1. Essa nova abordagem foi empregada com sucesso por nosso grupo de pesquisa em sistemas parecidos [65, 67, 75].

$$I = I_{s1} \left[ \exp\left(\frac{eV_a}{\eta_1 kT}\right) - 1 \right] - I_{s2} \left[ \exp\left(-\frac{eV_a}{\eta_2 kT}\right) - 1 \right] + I_{s3} \left[ \exp\left(\frac{eV_a}{\eta_3 kT}\right) - 1 \right] \quad (4.3)$$

Segundo o diagrama esquemático (Figura 36), o primeiro termo da Equação 4.3 corresponde à junção TiO<sub>2</sub>/contato (Diodo 1), ao passo que o segundo termo está associado à junção substrato/contato (Diodo 2). Assim, terceiro termo foi atribuído à junção substrato/TiO<sub>2</sub> (Diodo 3), seguindo os resultados apresentados na literatura [65, 67, 75].

Com a ajuda desse modelo (Equação 4.3) e por meio do método conhecido como EDAA (Evolução Diferencial com Parâmetros Auto-Adaptativos), detalhado no Apêndice B, foi feito o ajuste das curvas experimentais I-V. Esse processo permitiu a quantificação das diferentes barreiras de Schottky associadas a cada uma das junções, como os diferentes coeficientes de idealidade. Os resultados e suas respectivas discussões são mostrados a seguir.

#### 4.2.3.2 Substrato de silício tipo p

A Figura 37 mostra as curvas de corrente-tensão para as amostras com substrato de silício do tipo p. Na literatura [105, 106], esse tipo de estrutura é conhecida como estruturas supressoras de lacunas e são de grande utilidade no campo das células fotovoltaicas. Pela assimetria das curvas, pode-se dizer que o comportamento de retificação é predominante nessas amostras, uma vez que os maiores valores de corrente acontecem na região em que a polarização é direta. Isso é coerente, já que as junções formadas são consideradas como diodos Schottky.

Como já comentado, ainda que as amostras tenham o comportamento semelhante ao de um diodo retificador, a presença de uma crescente corrente reversa é um indicativo da presença de mais de um diodo na estrutura. Isso pode ser visto na Figura 38 ao relacionar as inclinações das curvas nessa polarização, principalmente para as amostras p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) e p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,1%). Se as amostras se comportassem como um diodo ideal, a inclinação apresentada não existiria e as curvas, em polarização reversa, apresentariam um valor constante de corrente [6, 10, 59]. Percebe-se também que à medida em que se acrescenta a concentração de prata na solução sol-gel a ser depositada, o comportamento retificador é acentuado, apresentando um maior ganho de corrente em polarização direta.

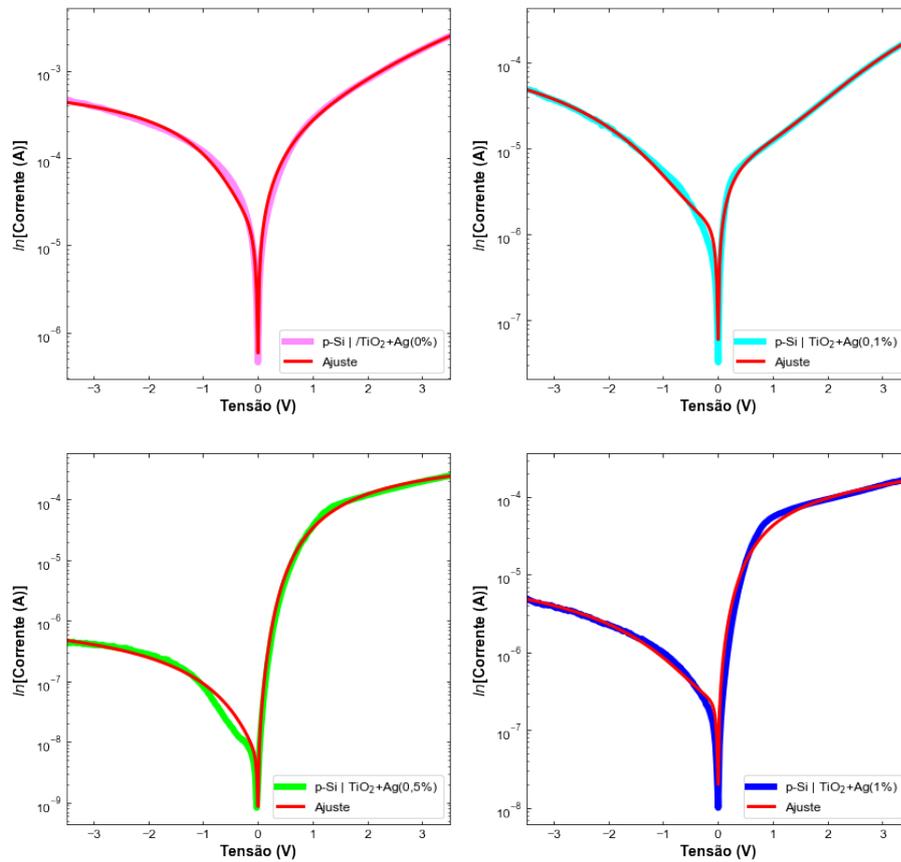


Figura 37 – Curvas de corrente-tensão para as amostras com substrato de silício tipo p.

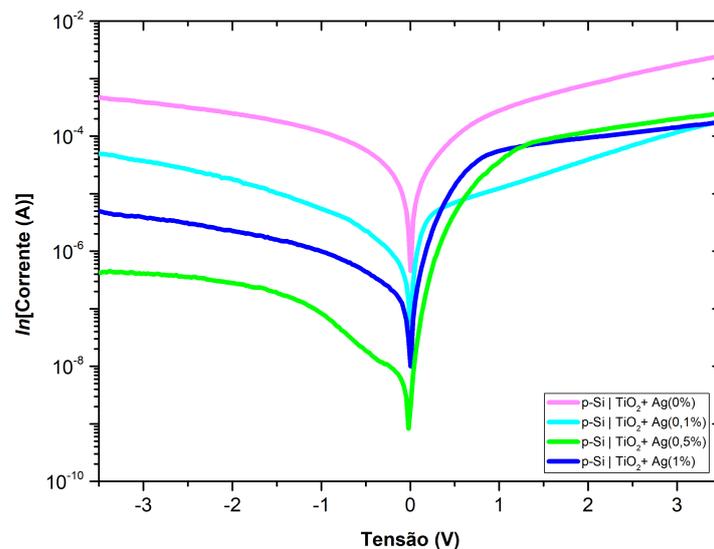


Figura 38 – Curvas de corrente-tensão para as amostras com substrato de silício tipo p.

O ajuste das curvas experimentais mostrado na Figura 37 com o modelo proposto (Equação 4.3), permitiu a quantificação do potencial barreira e coeficiente de idealidade. As curvas de ajuste junto com as curvas experimentais são mostrados na Figura 37, ao

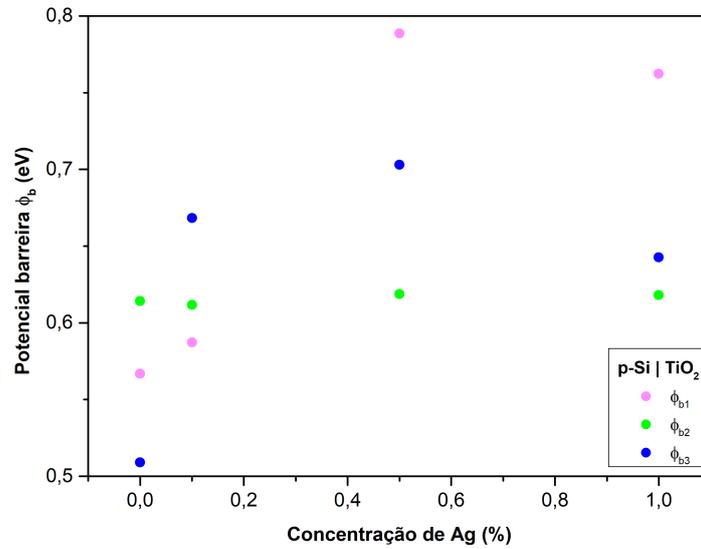


Figura 39 – Valores dos potenciais barreira encontrados para cada uma das interfaces das amostras com substrato de silício tipo p.

passo que os valores do potencial barreira e coeficiente de idealidade são mostrados na Tabela 11. A variação das barreiras Schottky associadas a cada junção é melhor vista na Figura 39. De acordo com essa figura, as barreiras associadas aos Diodo 1 ( $\phi_{b1}$ ) e Diodo 3 ( $\phi_{b3}$ ) aumentam com a concentração de Ag, alcançando seu maior valor quando a concentração é 0,5% Ag. Esse comportamento pode ser melhor entendido se considerarmos o *band gap* medido nessas amostras (Figura 35). Observa-se que seu perfil é semelhante aos do potenciais barreira  $\phi_{b1}$  e  $\phi_{b3}$ , logo o comportamento elétrico observado está associado ao efeito das nanopartículas de prata sobre o *band gap* e, conseqüentemente, sobre os mencionados potenciais barreira. Já a barreira  $\phi_{b2}$  é referente à interface formada pelo silício tipo p e contato metálico de prata. Visto que não há variação das propriedades elétricas do silício nessa interface, a barreira  $\phi_{b2}$  manteve-se constante (Figura 39), como se esperava.

Entretanto, a transferência de carga através dos dispositivos é muito complexa devido ao fato de que cada um desses dispositivos é composto por três interfaces que apresentam comportamento retificador. Se considerarmos que a corrente catódica é associada à junção  $\text{TiO}_2/\text{contato}$  (diodo Schottky), o potencial barreira  $\phi_{b1}$  segue o mesmo perfil da intensidade de corrente catódica, apresentando seu menor valor no dispositivo formado pelo filme com 0,5% de Ag e recuperando parcialmente sua intensidade para 1,0% de Ag. Em relação à junção  $\text{TiO}_2/\text{p-Si}$  (Diodo 3), segundo trabalhos previamente reportados [107], o mecanismo de transferência de carga através dessa interface ocorre por: (1) injeção dos portadores minoritários (elétrons) a partir do  $\text{TiO}_2$  para dentro do p-Si; (2) injeção de elétrons e sua subsequente recombinação na região de carga espacial (RCE);

(3) transporte de elétrons através do  $\text{TiO}_2$  para se recombinar na interface  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ , (4) tunelamento das lacunas passando através da camada de  $\text{TiO}_2$ , exibindo uma corrente majoritária parecido com a barreira Schottky, e, finalmente (5) as lacunas atravessando por cima da barreira da junção de  $\text{TiO}_2/\text{Si}$ . Desses diferentes meios de transferência de carga, apenas o mecanismo de transferência de carga por injeção dos portadores minoritários é o que contribui efetivamente para o transporte de carga através da heteroestrutura; os outros mecanismos são considerados parasitas.

A Figura 38 traz uma melhor visualização do comportamento da corrente em relação às diferentes amostras. Por meio dela, pode-se perceber que a corrente, tanto em polarização direta quanto em polarização reversa, diminui com o acréscimo de prata. Mesmo que em polarização direta o comportamento das amostras p-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(0,5%) e p-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(1%) se confundam, ainda há diminuição com relação à amostras p-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(0%). Para a amostra p-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(1%), era esperado que a corrente em regime de polarização direta fosse menor, uma vez que a porcentagem de prata é maior. Isso não acontece e pode ser explicado ao considerar os resultados obtidos por meio da análise óptica. Pelos valores encontrados dos *band gaps*, sabe-se que o menor *band gap* é visto na amostra p-Si| $\text{TiO}_2$ +Ag(1%), sendo aproximadamente igual a 2,92 eV. Como um menor valor de *band gap* implica em uma maior facilidade de transferência de carga [10, 59] e, portanto, portadores livres para circular pelo sistema, faz sentido que a corrente seja maior para essa amostra.

Por outro lado, considerando que os átomos de prata tem configuração  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ , cada átomo de prata possui 11 elétrons nos seus níveis energéticos p e d que podem ser empregados para realizar as ligações com os átomos de Ti, por meio da substituição do oxigênio, e parte dela pode ser empregada como fonte de elétrons que participaram ativamente no processo de transporte de carga, o que explica o comportamento elétrico dos dispositivos no regime de polarização direta, uma vez que a intensidade da corrente anódica cai em pelo menos uma ordem de grandeza e alcança valores próximos entre si nos dispositivos formados com  $\text{TiO}_2$  dopado com prata. Isso ocorre devido à recombinação das lacunas fornecidas pelo silício com os elétrons fornecidos tanto pela prata, quanto pelo  $\text{TiO}_2$ . Por essa razão, de acordo com a literatura [105, 106], para as condições dadas, as heteroestruturas de  $\text{TiO}_2/\text{p-Si}$  são conhecidas como *inibidores de lacunas* ou "*hole blockings*". A quantificação da diminuição dos portadores de carga será discutido mais adiante com ajuda da técnica proposta por Mott-Schottky. Assim, o efeito da prata como elemento dopante não é apenas diminuir o *band gap* do  $\text{TiO}_2$ , mas também modificar a quantidade dos portadores de carga do silício. Este último item ficará melhor esclarecidos aos estudarmos o comportamento elétrico da heterojunção  $\text{TiO}_2/\text{n-Si}$ .

Tabela 11 – Valores de  $\eta$  e  $\phi_b$  encontrados por meio do ajuste das curvas I-V para as amostras com substrato de silício tipo p.

Amostra/Parâmetro	$\eta_{01}$	$\eta_{s1}$	$\phi_{b1}$ (eV)	$\eta_{02}$	$\eta_{s2}$	$\phi_{b2}$ (eV)	$\eta_{03}$	$\eta_{s3}$	$\phi_{b3}$ (eV)
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	9,99	3,32	0,57	1,03	3,50	0,61	9,88	9,61	0,51
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)	5,37	16,67	0,59	3,82	3,87	0,61	7,73	2,83	0,67
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)	2,09	21,52	0,79	6,38	6,64	0,62	1,18	3,38	0,70
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)	6,59	2,30	0,76	5,31	5,27	0,62	1,95	5,37	0,64

#### 4.2.3.3 Substrato de silício tipo n

Assim como as amostras com substrato de silício tipo p, as amostras com substrato de silício tipo n foram modeladas segundo a Equação 4.3 e ajustadas pelo método EDAA, considerando-se também um sistema de três diodos.

A Figura 40 mostra as curvas de corrente-tensão para as amostras com substrato de silício tipo n. A partir dela, pode-se constatar que, diferentemente das amostras com substrato de silício tipo p, as amostras com substrato de silício do tipo n não apresentam comportamento semelhante entre si, de forma tal que o comportamento da heteroestrutura n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) é praticamente oposto ao observado na amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%). Entretanto, o perfil quase simétrico das curvas semilogarítmicas I-V das amostras n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,1%) sugerem que essa estrutura tem um comportamento ôhmico segundo os trabalhos reportados na literatura [6, 10, 59]; uma junção tem comportamento ôhmico quando sua barreira é praticamente nula, ou mesmo apresentando uma barreira considerável, sua camada de depleção é muito fina, dando lugar a efeitos de tunelamento. Em outras situações, a causa principal desse comportamento ôhmico está associado à participação ativa dos estados de interface [106, 107].

Outra característica a ser salientada é que, em contraparte às heteroestruturas de silício tipo p, de forma geral, a corrente catódica tende a aumentar com a concentração de prata, mostrando assim, o papel ativo dos átomos de prata no aumento da condutividade elétrica desse tipo de heterojunção.

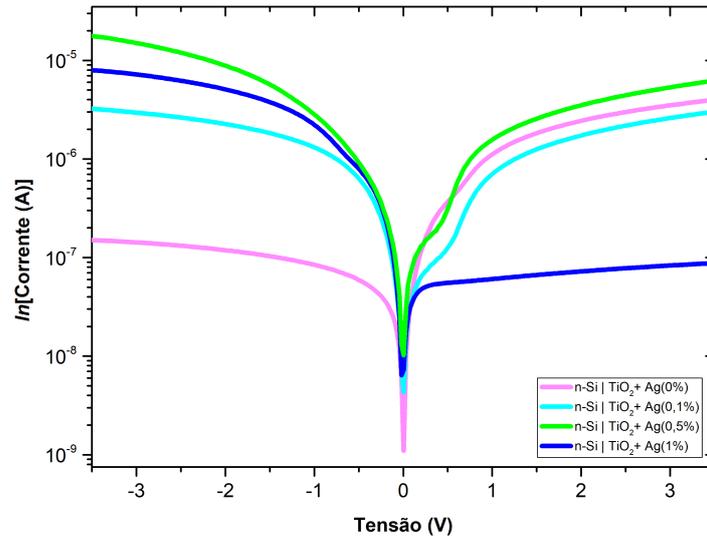


Figura 40 – Curvas características de corrente-tensão para as amostras com substrato de silício tipo n.

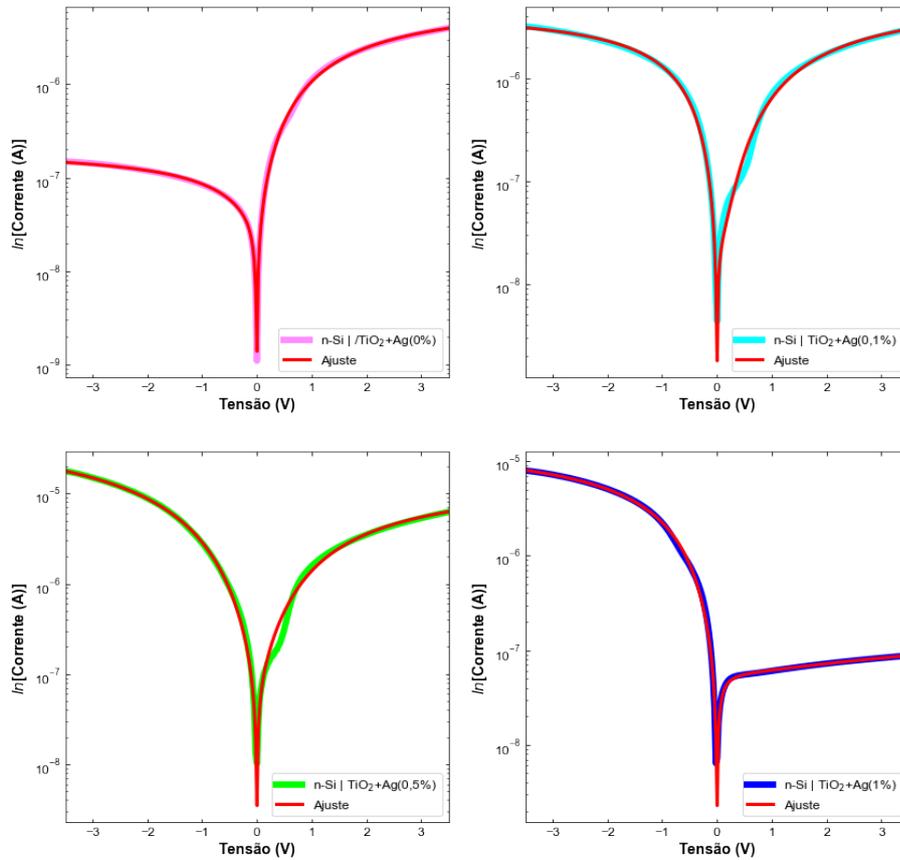


Figura 41 – Curvas características de corrente-tensão ajustadas para as amostras com substrato de silício tipo n.

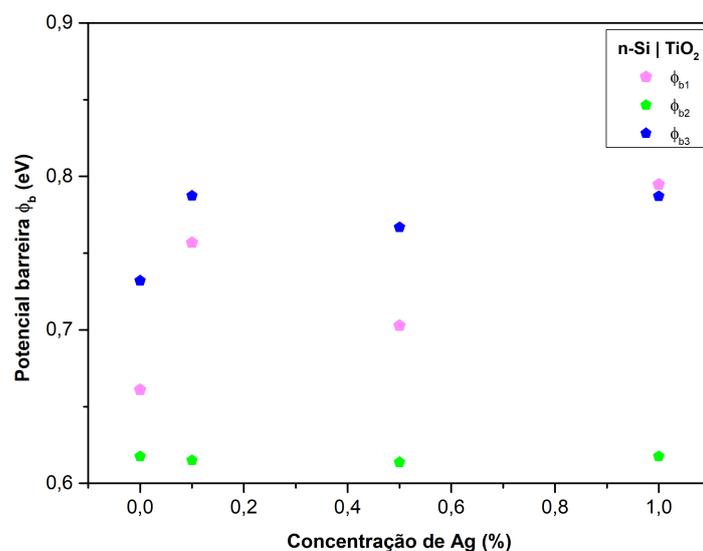


Figura 42 – Valores dos potenciais barreira encontrados para cada uma das interfaces das amostras com substrato de silício tipo n.

Os valores obtidos por meio do ajuste das curva experimentais utilizando a equação Equação 4.3, são mostrados na Tabela 12, ao passo que as curvas ajustadas são mostradas na Figura 41. Na Figura 42 apresenta-se de forma sucinta o perfil do potencial barreria para as três junções em função da dopagem. De acordo com esses resultados, a dopagem com prata aumenta a intensidade da corrente para valores maiores ao observado na amostra não dopada, e, como já comentado anteriormente, isto é associado ao efeito da Ag sobre a redução do *band gap*, como mostrado na Figura 35, que apresenta seu menor valor para o caso da amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%), para o qual a intensidade de corrente catódica é maior. Assim, como já comentado antes, uma redução na largura do *band gap* aumenta a probabilidade da transferência de carga para a camada de condução. Essa transferência de carga fica mais favorecida ainda se considerarmos que, diferente das heteroestruturas com substrato de silício do tipo p, a dopagem aumenta os portadores de carga. Se ainda levarmos em conta a medida indireta dos estados de interface através do valor do coeficiente de idealidade, observa-se que esse incremento com o potencial aplicado é maior nas interfaces TiO<sub>2</sub>/contato e substrato/contato (parâmetros,  $\eta_{s1}$  e  $\eta_{s3}$ , presentes na Tabela 12).

Esses resultados indicam, mais uma vez, que a prata, introduzida na solução de TiO<sub>2</sub> altera o comportamento elétrico das amostras, uma vez que ocorre variações significativas nos parâmetros de corrente-tensão com o acréscimo de prata. Além disso, deve-se considerar os estados de superfície presentes nas amostras estudadas, já que a variação dos valores de  $\eta$  resulta em mudanças, também significativas, na corrente total que passa pelas amostras.

Tabela 12 – Valores de  $\eta$  e  $\phi_b$  encontrados por meio do ajuste das curvas I-V para as amostras com substrato de silício tipo n.

Amostra/Parâmetro	$\eta_{01}$	$\eta_{s1}$	$\phi_{b1}$ (eV)	$\eta_{02}$	$\eta_{s2}$	$\phi_{b2}$ (eV)	$\eta_{03}$	$\eta_{s3}$	$\phi_{b3}$ (eV)
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	3,97	6,85	0,66	9,64	15,51	0,62	3,73	13,41	0,73
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)	1,76	4,47	0,76	2,63	7,72	0,62	5,79	17,79	0,79
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)	3,85	5,82	0,70	4,80	5,56	0,61	4,16	16,56	0,77
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)	9,70	7,07	0,79	3,61	3,60	0,62	6,51	27,76	0,79

#### 4.2.3.4 Substrato de ITO

Como complemento, foi realizada a análise das amostras com substrato de ITO, a fim de entender as possíveis mudanças no comportamento do TiO<sub>2</sub> dopado com prata em relação ao substrato empregado. Nessas amostras também foi utilizado um modelo de três diodos e o ajuste foi feito por meio do método EDAA.

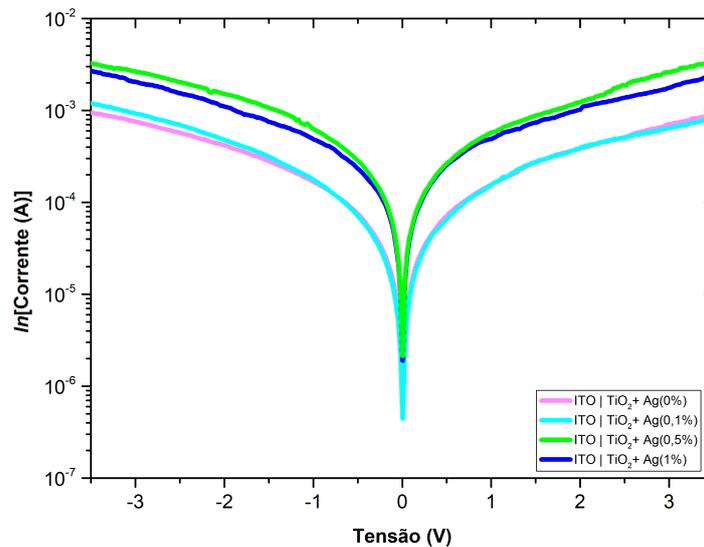


Figura 43 – Curvas características de corrente-tensão para as amostras com substrato de ITO.

As curvas experimentais são mostradas na Figura 43, em que se observa a intensidade de corrente, tanto do regime catódico, quanto do anódico seguem a mesma tendência. Se comparada com o comportamento da concentração de nanopartículas de prata, observa-se seguirem o mesmo perfil, logo esse ganho em intensidade de corrente é basicamente devido à contribuição da prata como dopante. Nessas curvas, percebe-se que o comportamento da corrente quase não varia para as amostras ITO|TiO<sub>2</sub>+Ag(0%) e ITO|TiO<sub>2</sub>+(0,1%)Ag, as curvas praticamente se sobrepõem e o comportamento começa a

mudar apenas em potenciais mais altos. Isso é semelhante para as amostras ITO|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) e ITO|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%), porém nesses casos, há um ganho de corrente, tanto em regime de polarização direta quanto indireta.

Ainda considerando a Figura 43, a alta simetria das curvas ao longo de toda a faixa de polarização indica baixo comportamento retificador, isto é, essas estruturas se comportam como junções ôhmicas, a respeito da dopagem aplicada. Percebe-se também que não há grande variação em relação ao comportamento das curvas, como é visto para as amostras com substrato de silício. Os parâmetros obtidos por meio dos ajustes realizados são compilados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de  $\eta$  e  $\phi$  encontrados através do ajuste das curvas de corrente - tensão para as amostras com substrato de ITO.

Amostra/Parâmetro	$\eta_{01}$	$\eta_{s1}$	$\phi_{b1}$	$\eta_{02}$	$\eta_{s2}$	$\phi_{b2}$	$\eta_{03}$	$\eta_{s3}$	$\phi_{b3}$
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	8,99	3,99	0,55	1,11	3,32	0,61	9,97	20,66	0,47
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)	8,24	3,59	0,58	1,48	3,31	0,61	9,99	21,04	0,47
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)	9,80	4,99	0,56	1,78	3,70	0,61	9,75	27,64	0,51
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)	8,23	5,30	0,56	1,70	3,46	0,61	9,21	23,77	0,51

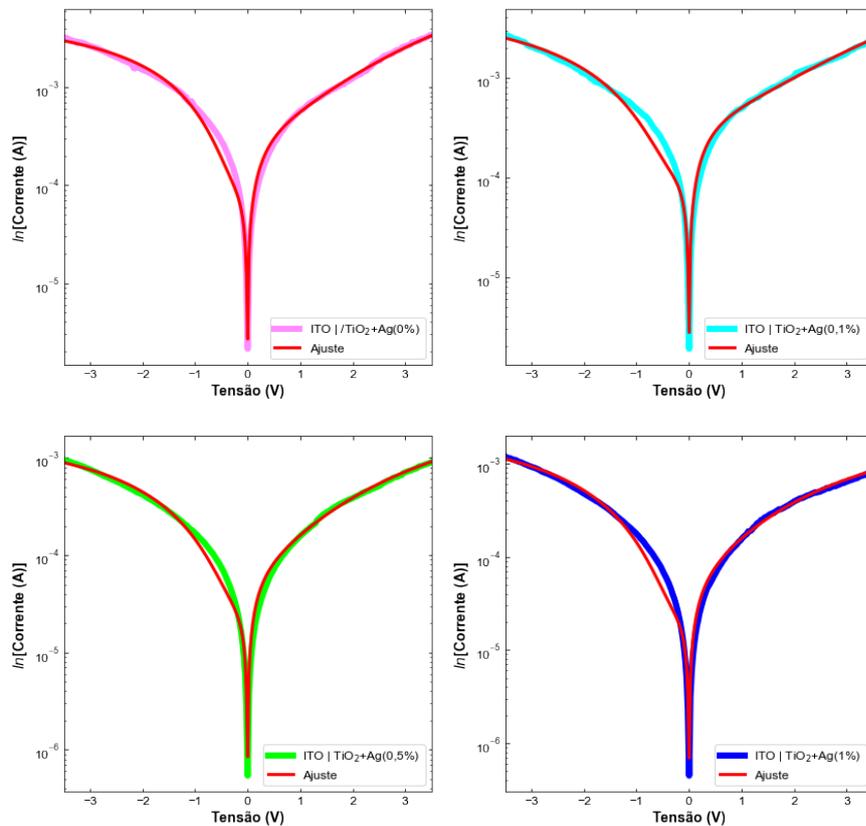


Figura 44 – Curvas características de corrente-tensão para as amostras com substrato de ITO.

Outra diferença importante nessas estruturas, diz respeito à elevada intensidade da corrente medida, se comparadas com aquelas medidas nas junções com silício. Essa maior corrente pode ser explicada ao se analisar os valores dos potenciais barreira obtidos por meio dos ajustes vistos na Figura 44; esses valores são apresentados na Tabela 13 e na Figura 45. Além disso, percebe-se também que os parâmetros de corrente-tensão dessas amostras não variaram significativamente de uma amostra para outra, o que pode indicar que a prata introduzida no  $\text{TiO}_2$  não muda tão fortemente as características gerais das amostras como no caso dos substratos de silício.

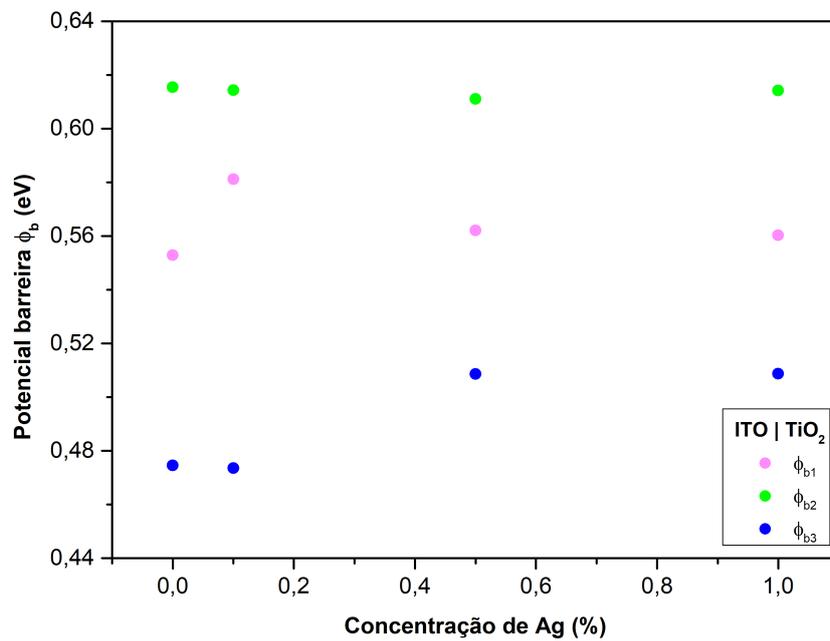


Figura 45 – Valores dos potenciais barreira encontrados para cada uma das interfaces das amostras com substrato de ITO.

Ainda pela Figura 45, nota-se que o potencial barreira  $\phi_{b2}$  varia muito pouco, mantendo um comportamento quase constante. Nesse caso, podemos atribuí-lo à interface ITO/contato de prata, uma vez que não há variação dessa interface de uma amostra para outra. Adicionalmente, é essa a maior barreira entre as três. Já a menor barreira é aquela atribuída à junção  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$  ( $\phi_{b3} \approx 0,5$  eV) e é explicado se considerarmos que o ITO não apenas tem o mesmo tipo de dopagem do  $\text{TiO}_2$ , mas também um *band gap* que varia entre 3,4 e 4,3 eV [108, 109]. Um fato importante do ajuste é a elevada formação de estados de interface na junção  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$ , evidenciada por meio do elevado valor do parâmetro  $\eta_{s3}$ , maior do que 20. Isso poderia explicar o comportamento ôhmico dessas estruturas, uma vez que estruturas baseadas nesses dois materiais têm mostrado propriedades retificadoras [110].

## 4.2.4 Caracterização elétrica no regime alternado

### 4.2.4.1 Espectroscopia de Impedância

Como discutido na Seção 2.4.1, por meio dos gráficos de Nyquist e Bode é possível determinar importantes parâmetros elétricos das amostras, que dizem respeito às características de suas interfaces. A grande importância desses gráficos se dá pelo fato de se poder trabalhar com cada interface separadamente, para isso é necessário utilizar um modelo que corresponda à realidade da amostra estudada. Para as amostras com substrato de silício, tanto tipo p quanto tipo n, foi utilizado um modelo de três interfaces, que corresponde às interfaces: contato de prata/ $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ /silício e silício/contato de prata. O modelo utilizado para representar o circuito equivalente dessas interfaces é esquematizado na Figura 46. Nela, no lugar de empregar capacitores ideais para o estudo do efeito capacitivo das interfaces, empregou-se os elementos de fase constante (CP1, CP2, e CP3); eles foram utilizados uma vez que os capacitores que formam o sistema se comportam de maneira distinta de capacitores ideais. Os detalhes da teoria de espectroscopia de impedância foram apresentados na Seção 2.4.1.

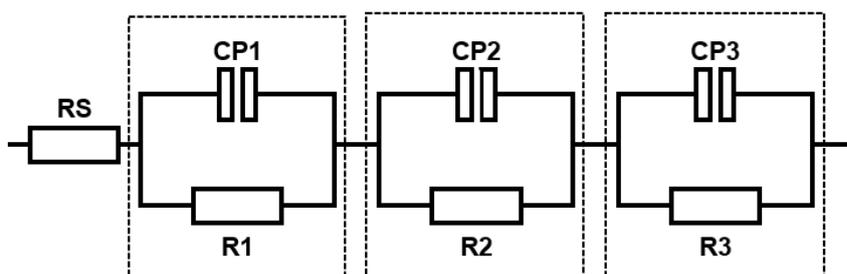


Figura 46 – Modelo utilizado para a análise via espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os gráficos de Nyquist apresentados na Figura 47 são referentes às amostras com substrato de silício tipo p (Figura 47a) e tipo n (Figura 47b), tais gráficos foram ajustados por meio do software *EIS Spectrum Analyser*, assim como os gráficos de Bode, apresentados mais adiante. Os parâmetros obtidos por meio dos ajustes são compilados na Tabela 14.

Por meio da Figura 47a, para as amostras com substrato de silício tipo p é possível perceber, pelos semicírculos presentes, que a amostra p-Si/ $\text{TiO}_2$ +Ag(0,5%) possui um alto valor de resistência, com ordem de grandeza de  $\text{M}\Omega$ , enquanto as outras amostras apresentam valores menores; esse alto valor de resistência ( $R_{total} \approx 10 \text{ M}\Omega$ ) é explicado se considerarmos o elevado *band gap* ( $\approx 3,45 \text{ eV}$ ) que por sua vez produz uma elevada barreira energética ( $\approx 0,79 \text{ V}$ ). Isso explica também a dispersão dos pontos encontrada nas medidas, uma vez que ele reduz a precisão do equipamento utilizado para realizar as medições. Além disso, nota-se que a amostra p-Si/ $\text{TiO}_2$ +Ag(1%) possui um compor-

tamento diferente das demais, apresentando uma curva indutiva para regiões de baixa frequência. Esse comportamento está relacionado com as mudanças de fase ao longo da amostra, e provavelmente acontece por conta da não homogeneidade da amostra, assim como por conta da densidade de estados de superfície presente. Essa conclusão é tomada ao observar a imagem inserida na Figura 49a referente à amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%), que mostra o desvio da curva experimental com a curva de ajuste. Além disso, o baixo valor do elemento de fase constante P<sub>2</sub>, que está relacionado com a capacitância do circuito e com o valor de n<sub>1</sub>, indica diferenças significativas na amostra. Uma vez que esse baixo valor é encontrado nessa amostra e foge dos demais valores de P<sub>2</sub>, que são na ordem de nF, sabe-se que há fatores presentes nessa amostra que alteram o seu comportamento.

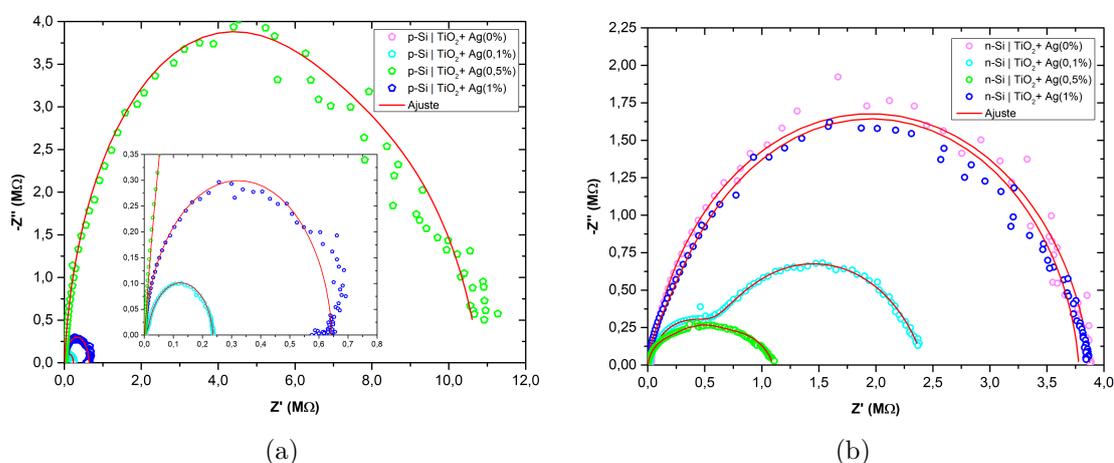


Figura 47 – Gráfico de Nyquist para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n.

O alto valor de resistência das amostras com substrato de silício tipo p é coerente com os resultados obtidos em análises anteriores; à medida em que se acrescenta prata, a resistência aumenta, correlacionando com as medidas I-V, na qual a corrente diminui e com a análise via Mott-Schottky, que será discutida na próxima seção, que traz um decréscimo na concentração de portadores responsáveis pela geração de corrente.

É importante ressaltar que, mesmo com a maioria das curvas sendo ajustadas e fornecendo parâmetros que fazem sentido com a situação física estudada, para algumas amostras isso pode não acontecer. Como é o caso da amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%). Nela, percebe-se um distanciamento da curva que representa os dados para a curva de ajuste. Nesse caso, o modelo utilizado para representar a amostra pode ser diferente do utilizado, uma vez que o sistema que compreende a amostra pode ser um sistema mais complexo que o imaginado.

A Figura 47b mostra as curvas de Nyquist para as amostras de silício tipo n, nelas as resistências encontradas são menores que as das amostras com substrato de silício tipo p. Percebe-se que à medida em que a concentração de prata aumenta há uma diminuição da resistência, exceto para a amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%), fugindo do comportamento

geral esperado. Além disso, o menor valor de resistência é encontrado para a amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%). Esse baixo valor de resistência é coerente com as medidas I-V, uma vez que o maior valor de corrente das amostras com substrato de silício tipo n é encontrado justamente para essa amostra, o que corrobora com a ideia de que a prata está injetando elétrons no material, fornecendo portadores que aumentam a corrente que circula pela amostra.

Como visto na Seção 2.4.1, o diâmetro dos semicírculos presentes nas curvas de Nyquist correspondem aos valores das resistências de cada interface. Nesse caso, os maiores semicírculos vistos nos gráficos da Figura 47, são referentes às interfaces de maior resistência das amostras, e portanto devem corresponder à interface entre silício e TiO<sub>2</sub>, uma vez que nessa interface há presença de SiO<sub>2</sub> que é um material isolante, devido ao seu alto valor de *band gap*.

A Figura 48 mostra o diagrama de Bode de fase para as amostras com substrato de silício tipo p (Figura 48a) e substrato de silício tipo n (Figura 48b), e por meio dela percebe-se mudanças de uma amostras para outra. Como os picos presentes nesse diagrama estão relacionados com a capacitância de cada uma das interfaces formadas nas amostras, pode-se dizer que a prata altera essa capacitância, para os dois tipos de substrato. Como o modelo utilizado prevê três capacitâncias associadas à cada amostra, espera-se que três picos apareçam em cada uma das curvas, porém isso não acontece. A explicação para isso é que alguns picos podem se sobrepor e que, além disso, por conta do sistema não ser ideal e por vezes até mais complexo que o modelo utilizado, definir com precisão a posição de tais picos torna-se uma tarefa complicada.

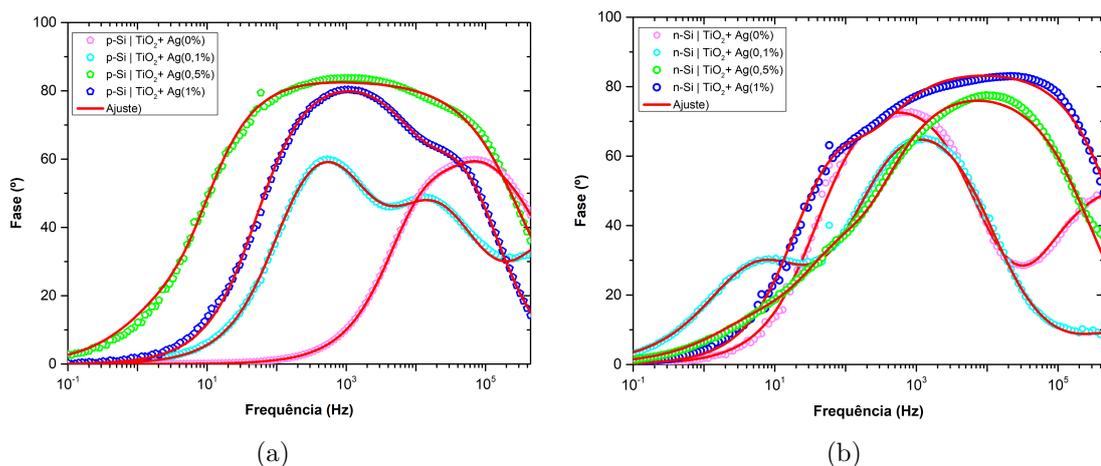


Figura 48 – Diagrama de Bode de Fase para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n.

A Figura 49 traz o comportamento das curvas de Bode para o módulo de Z para as amostras com substrato de silício tipo p (Figura 49a) e silício tipo n (Figura 49b). A Figura 49a mostra que para as regiões de baixa frequência, o comportamento das curvas

Tabela 14 – Parâmetros via EIE obtidos por meio do ajuste realizado nas curvas de Nyquist e Bode para as amostras com substrato de silício.

Amostra/Parâmetro	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_1$ ( $\Omega$ )	$P_1$ ( $F/cm^2$ )	$n_1$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$P_2$ ( $F/cm^2$ )	$n_2$	$R_3$ ( $\Omega$ )	$P_3$ ( $F/cm^2$ )	$n_3$
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	1,76.10 <sup>2</sup>	7,43.10 <sup>3</sup>	7,35.10 <sup>-9</sup>	0,939	9,68.10 <sup>1</sup>	1,33.10 <sup>-8</sup>	0,941	5,75.10 <sup>2</sup>	7,92.10 <sup>-9</sup>	0,983
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)	6,79.10 <sup>2</sup>	1,74.10 <sup>3</sup>	5,38.10 <sup>-10</sup>	0,925	1,11.10 <sup>4</sup>	8,38.10 <sup>-9</sup>	0,869	2,23.10 <sup>5</sup>	9,82.10 <sup>-9</sup>	0,938
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)	4,41.10 <sup>2</sup>	7,56.10 <sup>6</sup>	3,23.10 <sup>-9</sup>	0,937	3,11.10 <sup>6</sup>	5,45.10 <sup>-8</sup>	0,917	6,35.10 <sup>2</sup>	6,06.10 <sup>-8</sup>	0,841
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)	6,02.10 <sup>2</sup>	6,42.10 <sup>5</sup>	6,29.10 <sup>-9</sup>	0,956	3,91	9,08.10 <sup>-13</sup>	0,982	1,31.10 <sup>3</sup>	7,49.10 <sup>-9</sup>	0,984
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	2,83.10 <sup>3</sup>	9,74.10 <sup>3</sup>	1,88.10 <sup>-10</sup>	0,917	1,61.10 <sup>4</sup>	1,20.10 <sup>-6</sup>	0,998	3,85.10 <sup>6</sup>	1,79.10 <sup>-9</sup>	0,913
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)	9,85.10 <sup>3</sup>	5,19.10 <sup>5</sup>	4,33.10 <sup>-9</sup>	0,896	2,64.10 <sup>3</sup>	1,19.10 <sup>-10</sup>	0,999	1,89.10 <sup>6</sup>	6,57.10 <sup>-8</sup>	0,778
n-Si/TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)	7,07.10 <sup>2</sup>	4,31.10 <sup>5</sup>	1,80.10 <sup>-9</sup>	0,87	2,02.10 <sup>5</sup>	4,02.10 <sup>-9</sup>	0,926	4,66.10 <sup>5</sup>	1,99.10 <sup>-7</sup>	0,74
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)	3,27.10 <sup>2</sup>	3,60.10 <sup>6</sup>	2,91.10 <sup>-9</sup>	0,937	0,14	4,23.10 <sup>-16</sup>	0,837	1,77.10 <sup>5</sup>	3,89.10 <sup>-9</sup>	0,96

das amostras p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) e p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) não é constante. Para a amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) a curva tem comportamento decrescente à medida que se diminui a frequência e para a amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) tem o comportamento contrário. Essas relações, como dito anteriormente, tem relação com a não homogeneidade das interfaces e com a densidade de estados de superfície presente em cada uma delas. Como esses fatores alteram os fenômenos de transferência de carga, e esses fenômenos por sua vez alteram a condutividade e portanto a resistência do material, pode-se fazer uma ligação desses fatores com o comportamento das curvas. Para a amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,5%) isso é fácil de perceber ao analisar os valores de  $n$  mostrados na Tabela 14, eles se distanciam de 1 e por conta disso indicam relações de não homogeneidade e presença de estados de interface.

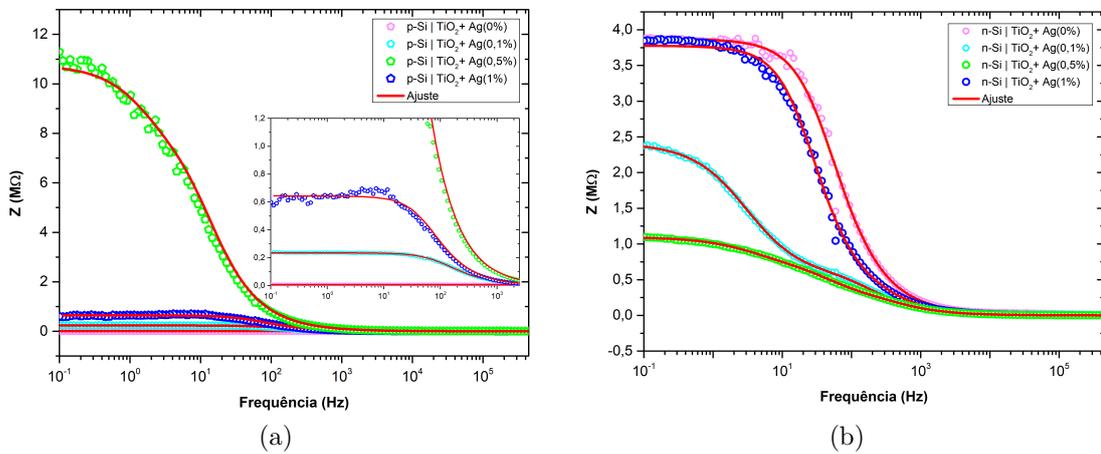


Figura 49 – Diagrama de Bode de Módulo para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n.

#### 4.2.4.2 Substrato de ITO

A análise via EIE também foi realizada nas amostras com substrato de ITO, nelas utilizou-se um método diferente para a obtenção dos parâmetros. Não foi realizado um ajuste ao longo das curvas, como foi feito para as amostras com substrato de silício. Isto devido a que as diferentes tentativas de ajuste não foram bem sucedidas. Por outro lado, diferente das amostras formadas em substrato de silício, neste caso, o diagrama de bode da fase mostra apenas um pico, sugerindo que as capacitâncias associadas a cada interface são aproximadamente na mesma ordem de grandeza. Por essa razão a quantificação das propriedades elétricas no regime alternado abordou-se assumindo apenas a existência de uma capacitância efetiva que representa a capacitância equivalente do sistema. Analogamente, a resistência total foi calculada empregando o diagrama de Bode do modulo da impedância.

Para a quantificação da capacitância efetiva,  $C_{ef}$ , o método consiste em calcular no diagrama de Bode da fase, a frequência máxima,  $f_{max}$ , onde ocorre o máximo pico

da fase,  $\phi_{max}$ . Nesse mesmo ponto  $f_{max}$ , calcula-se do diagrama de Bode do  $Z_{Re}$ , o valor da resistência,  $R_{max}$ . A relação entre esses parâmetros com a capacitância C é dado pela Equação 4.4 [7, 50, 51]:

$$C_{ef} = \frac{1}{\tan(\phi_{max}) \cdot R_{max} \cdot \omega_{max}^n}, \quad (4.4)$$

em que  $\phi$  corresponde ao ângulo de fase, C corresponde à capacitância, R à resistência atribuída ao circuito,  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ) e n é um fator que corresponde a homogeneidade do sistema e possui valores que variam de 0 a 1, sendo que, quanto mais próximo n for de 1, mais homogêneo será o sistema estudado.

Pela Equação 4.4, como dito, determina-se o valor da capacitância de um sistema específico, como é o caso das amostras de ITO. Para isso, na Figura 50 encontra-se o pico a ser analisado, indicado com uma linha tracejada em vermelho, e no eixo da fase ( $\phi$ ) encontra-se o valor correspondente, assim como no eixo  $Z'$  que indica o valor da resistência (R). Além disso, para o cálculo utilizado com as amostras de ITO, utilizou-se  $n = 1$  a fim de simplificar o processo, e com isso os valores das capacitâncias efetivas ( $C_{ef}$ ) foram encontrados, assim como os valores de resistência total ( $R_{total}$ ) obtidos por meio dos gráficos. Tais parâmetros, em função da concentração de prata, são mostrados na Figura 51.

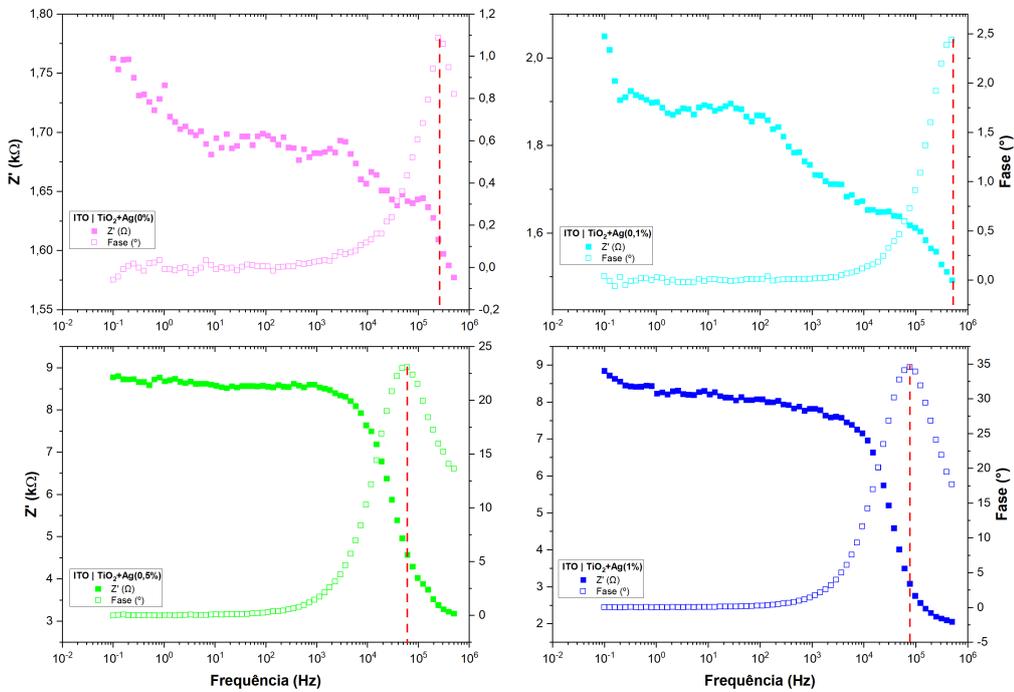


Figura 50 – Gráficos de Bode Fase e Módulo para as amostras com substrato de ITO.

Pela Figura 51 percebe-se que o comportamento da capacitância efetiva e resistência total são inversos, enquanto a capacitância decresce com o aumento da dopagem

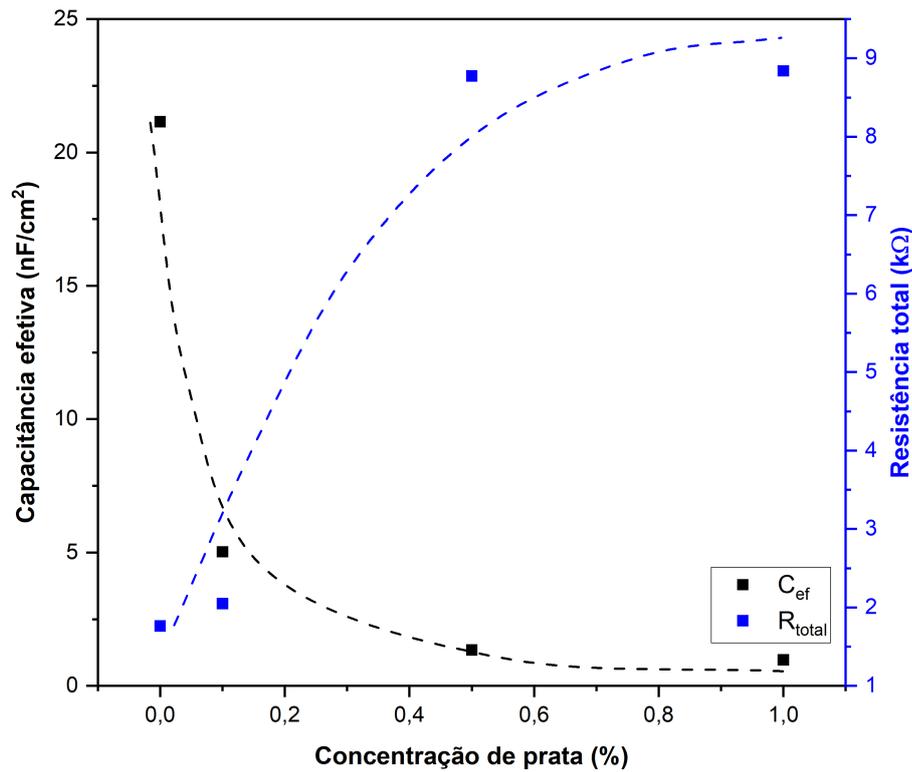


Figura 51 – Capacitância efetiva e resistência total calculadas para as amostras com substrato de ITO.

com prata, a resistência aumenta. Uma vez que nessas estruturas apenas o filme de  $\text{TiO}_2$  é dopada com prata, o incremento na resistência total parece estar associada com o incremento do potencial barreira  $\phi_{b3}$ , pois tanto  $R_{total}$  e  $\phi_{b3}$  seguem o mesmo perfil (compare a Figura 45 com a Figura 51).

#### 4.2.4.3 Mott-Schottky

Para a análise via Mott-Schottky, todas as medidas foram realizadas a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  em uma frequência de 10 kHz, a uma faixa de -2 a 3 V com um passo de 0,1 V. Como discutido na Seção 2.4.2, a escolha dessa frequência é feita de modo a minimizar fenômenos secundários que possam interferir nos resultados finais.

A Figura 52 mostra como foi realizado o ajuste linear nas amostras p-Si| $\text{TiO}_2+(0,5\%)\text{Ag}$  e n-Si| $\text{TiO}_2+(0,5\%)\text{Ag}$ . Para uma melhor visualização, optou-se por apresentar apenas essas curvas com os ajustes, já que o comportamento dessas curvas reflete o comportamento geral das amostras. Para um diodo ideal, a curva Mott-Schottky é uma reta, cuja inclinação permite calcular a concentração dos átomos dopantes,  $N_D$ , ao passo que a interceptação nos fornece o potencial de banda plana ( $V_{pb}$ ) [10, 59]. Entretanto, nos diodos reais, principalmente nas heterojunções não é incomum observar um desvio da linearidade, que normalmente esta associado à presença de estados de interface. Assim, apesar desse des-

vio, uma estimativa tanto de  $N_D$  quanto de  $V_{bp}$  é possível, porém é necessário levar em conta que a presença dos estados de interface afetam a homogeneidade afetando assim a linearidade dos gráficos de Mott-Schottky, logo também afetam os valores de  $N_D$  e  $V_{bp}$  como discutido na Seção 2.4.2.

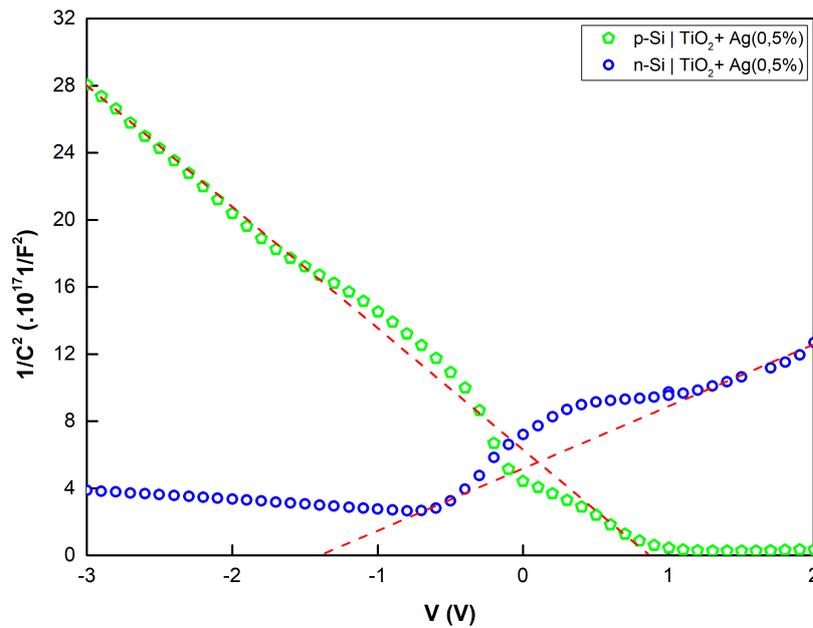


Figura 52 – Ajuste realizado nas curvas de Mott-Schottky para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n.

A Figura 53 mostra as curvas para as amostras com substrato de silício tipo p (Figura 53a) e substrato de silício tipo n (Figura 53b) sem o ajuste linear. Mesmo que ele tenha sido realizado em todas as curvas, é mostrado apenas o comportamento das curvas para fins de conhecimento. Ainda pela Figura 53 é possível perceber que as inclinações das curvas, negativas para o tipo p e positivas para o tipo n, correspondem ao tipo de substrato empregado, mesmo com a variação decorrente da densidade de estados de interface, acima discutido.

Adicionalmente, na imagem inserida na Figura 53a, observa-se marcadamente a presença de duas regiões lineares com pico máximo em aproximadamente -0,5 V, mostrando, assim, que o dispositivo formado com TiO₂ não dopado, apresenta pelo menos dois dispositivos com comportamento elétrico oposto, e dopagem também oposta. Esse comportamento é coerente com o modelo de três diodos empregado para o ajuste das curvas I-V. Contudo, por simplicidade, para a quantificação de  $N_D$  e  $V_{bp}$  considerou-se apenas uma das inclinações, segundo seja o tipo de dopagem do substrato. Isto é, para as amostras em p-Si, empregou-se a inclinação negativa, ao passo que para aquelas sobre n-Si, a inclinação positiva.

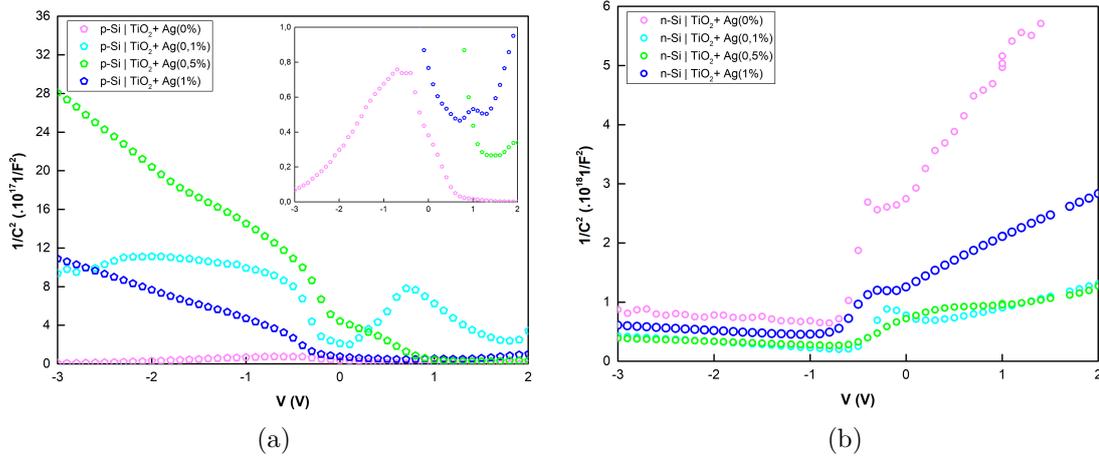


Figura 53 – Curvas de Mott-Schottky para as amostras com substrato de silício (53a) tipo p e (53b) tipo n.

A Tabela 15 traz os resultados obtidos para a análise via Mott-Schottky. A partir dela, ao comparar a concentração de portadores das amostras com substrato de silício do tipo p e tipo n, percebe-se certa relação com a concentração de prata. Essa relação é melhor vista na Figura 54, que mostra a concentração de portadores em função da dopagem com prata, em valores absolutos, tanto para o substrato de silício tipo p, quanto para o substrato de silício tipo n.

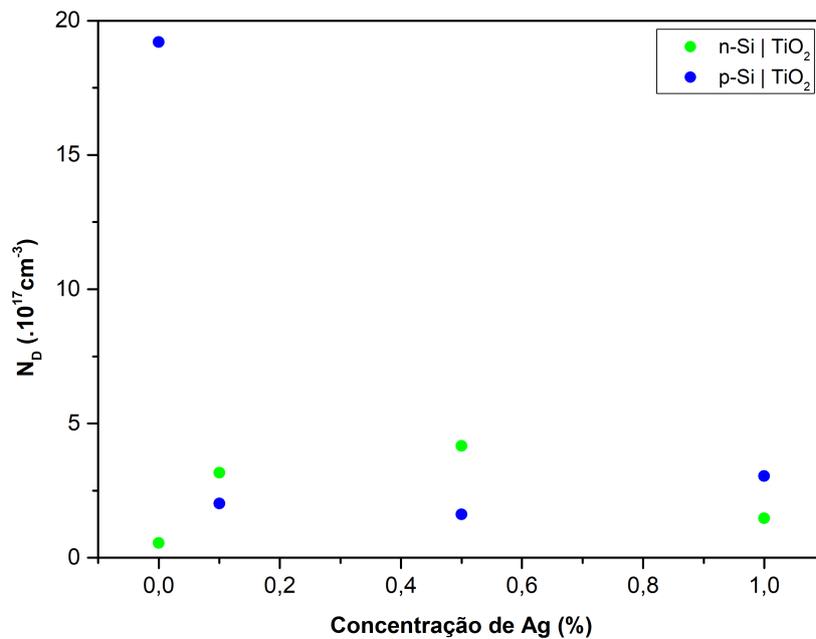


Figura 54 – Ajuste realizado nas curvas de Mott-Schottky para as amostras com substrato de silício tipo p e tipo n.

Tabela 15 – Relação entre concentração de portadores, substrato empregado e variação da concentração de portadores com relação às amostras sem dopagem.

Amostras	$N_D$ ( $\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	$V_{bp}$	Razão de $N_D/N_{D(0)}$
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	19,20	0,66	1
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)	2,02	2,04	0,10
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)	1,62	0,76	0,08
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)	3,04	0,95	0,16
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%)	-0,55	-1,28	1
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%)	-3,16	-1,39	5,75
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%)	-4,16	-3,85	7,56
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%)	-1,47	-1,93	2,66

Para as amostras com substrato do tipo p, nota-se que há uma diminuição dos portadores à medida em que se aumenta a concentração de prata. Além disso, assim como acontece em outras medidas, a amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) apresenta um desvio nesse comportamento; apesar de ainda diminuir a sua concentração de portadores, era esperado que seu valor fosse menor que a da amostra p-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,1%), que possui menor concentração de prata, porém isso não acontece. Para explicar a redução da concentração de portadores, deve-se levar em conta a natureza do substrato empregado. Ao tratar de um substrato de silício do tipo p, os portadores de carga estão majoritariamente compostos por lacunas. Na ausência de Ag no filme de TiO<sub>2</sub>, o valor calculado de  $N_D$  é  $1,920 \times 10^{18}$  átomos/cm<sup>3</sup> com um  $V_{bp} = 0,66$  V, perto do esperado para um diodo de silício (0,7 V). Entretanto, para o caso dos filmes dopados, a concentração de lacuna cai abruptamente em aproximadamente uma ordem de grandeza, como se mostra na Tabela 15. Esse resultado mostra-se coerente se considerarmos que a concentração de nanopartículas de prata encontra-se na ordem de  $10^{12}$  partículas/ml (Figura 17c). Assim, a perda de lacunas é o resultado da recombinação com os elétrons fornecidos pelos átomos de Ag como elementos dopantes. Essa perda (ou ganho para o substrato tipo n) foi quantificada por meio da razão  $N_D/N_{D(0)}$ , onde  $N_{D(0)}$  representa a concentração na ausência da prata como dopante, ao passo que  $N_D$  representa a concentração de lacunas na presença dos átomos de Ag no filme de TiO<sub>2</sub>.

Para o caso das amostras com substrato de silício do tipo n, ao invés de ocorrer uma diminuição da concentração de portadores, como mostrado na Figura 54, ocorreu um aumento nessa concentração. Assim, para o dispositivo sem dopagem com Ag, a quanti-

dade de elétrons no substrato de silício é igual a  $N_D = 0,55 \times 10^{17}$  elétrons/cm<sup>3</sup>. Entretanto, após a dopagem, a concentração de dopantes aumenta em até aproximadamente uma ordem de grandeza, como se mostra na Tabela 15 na coluna de  $N_D/N_{D(0)}$ . Esse aumento está coerente com a ideia de que a prata está contribuindo com elétrons para o material. Novamente, considerando a natureza do substrato, temos que para uma amostra com substrato de silício do tipo n a presença majoritária de portadores se dá em razão dos elétrons presentes. Nesse sentido, ao inserirmos a prata ocorrerá o aumento na concentração de portadores, uma vez que, diferentemente do substrato de silício do tipo p, não acontecerá a recombinação dos elétrons e lacunas. Além disso, como visto nas amostras com substrato de silício do tipo p, também acontece para a amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(1%) um desvio desse comportamento; apesar de ainda encontrarmos um aumento na concentração dos portadores, era esperado que sua concentração fosse maior que a da amostra n-Si|TiO<sub>2</sub>+Ag(0,1%), que possui menor concentração de prata, porém isso não acontece.

As concentrações de portadores trazem outro resultado importante que explica um dos comportamentos vistos nas curvas de corrente-tensão para as amostras sem dopagem. Apesar de se esperar que as correntes diminuíssem nas amostras com substrato de silício tipo p, isso não acontece. Na verdade, as correntes são duas ordens de grandeza maiores que as com substrato de silício do tipo n. Esse resultado inesperado é explicado ao considerar as concentrações de portadores vistas na Tabela 15. Pela análise via Mott-Schottky, nota-se que a concentração de portadores das amostras com substrato de silício tipo p são maiores que as das amostras com substrato de silício do tipo n. Isso, em adição ao efeito do barreira e do *band gap*, explica a diferença nas correntes encontradas, uma vez que um maior número de portadores de carga implica mais portadores disponíveis para circulação de corrente na amostra.

Além da concentração de portadores, intrínseca aos substratos, à medida que se incrementa a porcentagem de prata na dopagem, acontece o fenômeno discutido nos parágrafos anteriores: para as amostras com substrato de silício tipo p há o acréscimo de elétrons e então a recombinação de portadores, diminuindo o número de portadores livres para a geração de corrente, enquanto para as amostras com silício tipo n há o acréscimo de elétrons e com isso, o acréscimo de portadores livres para atuar na geração de corrente.

## 5 Conclusões

Diferentes heteroestruturas com substratos de silício tipo p e tipo n, ITO e vidro foram criadas, assim como as soluções de  $\text{TiO}_2$  não dopada e dopadas. As caracterizações e as análises estruturais, ópticas e elétricas foram realizadas e as principais conclusões são mostradas a seguir.

No que diz respeito às caracterizações estruturais e químicas, sabe-se que a prata foi incorporada na superfície das amostras, juntamente com o titânio da solução. O diâmetro médio das partículas de prata por meio da absorvância tem valor médio de 32 nm, com relação ao tipo de substrato, ao passo que medidas via MEV encontraram a formação de micropartículas com tamanho entre 0,37 a 46,65  $\mu\text{m}$ . De forma geral os filmes têm espessura média de 1  $\mu\text{m}$ . As análises via EDS e DRX indicam a inclusão da prata como elemento dopante dentro da estrutura dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , elas ainda indicam, que para as amostras com substrato de silício tipo n, o  $\text{TiO}_2$  se apresenta com estrutura cristalina em fase anatase. Na fase sol-gel observou-se, via FTIR, que a presença das nanopartículas aumenta a concentração das ligações Ti-O em detrimento das ligações Ti-O-C.

Com relação à caracterização óptica, os valores dos *band gaps* medidos são semelhantes aos encontrados na literatura. Para um *band gap* indireto, o valor médio encontrado foi de 3,21 eV, tendo uma variação para as amostras com substrato de vidro (3,56 eV) devido à diferença no tipo de espectro utilizado. Entretanto, a presença da prata como elemento dopante da solução de  $\text{TiO}_2$  leva a uma diminuição do *band gap*, porém esse comportamento difere no caso dos filmes depositados sobre substrato, embora que a concentração e tamanho das nanopartículas formadas nos filmes seguem a mesma tendência.

O estudo das propriedades elétricas indica que a prata como elemento dopante modifica a condutividade das heteroestruturas, de forma tal que nas junções p-Si/ $\text{TiO}_2$  observa-se um decréscimo na intensidade de corrente em aproximadamente uma ordem de grandeza. A análise via Mott-Schottky mostra que isso ocorre por causa da diminuição dos portadores de carga (lacunas) por meio da recombinação de portadores. Neste tipo de estrutura, segundo os resultados via EIE, isso pode ser interpretado como um aumento na resistência total do dispositivo, ao passo que a caracterização das curvas I-V, por meio dos ajustes realizados, indica um aumento no potencial barreira associado a cada interface. Por causa da complexidade da junção, foi necessário o emprego do modelo de três diodos para a realização do ajuste.

Para o caso das amostras em substrato de silício tipo n, a dopagem com prata produz um aumento na intensidade de corrente em aproximadamente uma ordem de grandeza, fato que é coerente com a quantidade de elétrons acrescentados por meio da

dopagem realizada. Neste caso, observou-se uma diminuição da resistência total, bem como dos valores dos potenciais barreira.

A respeito dos diferentes processos de limpeza e dos diferentes tratamentos térmicos realizados, é importante ressaltar que, apesar deles serem utilizados de forma a ampliar as possibilidades de análise, não foi encontrada uma relação significativa com a variação dos diferentes resultados obtidos e esses processos. Dessa forma, para que isso seja de fato esclarecido, deve-se realizar um trabalho minucioso e aprofundado que foge do escopo desta pesquisa. Assim, entendemos que tal assunto possa render grandes frutos ao ser retomado em trabalhos futuros.

# Apêndices

APÊNDICE A – Medidas do *band gap*  
óptico do TiO<sub>2</sub>

Tabela 16 – *Band gap* óptico das amostras obtidos via métodos Kubelka-Munk e Tauc para uma transição direta.

Amostra	<i>Band gap</i> (eV)	Amostra	<i>Band gap</i> (eV)
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - 550 °C	3,63 ± 0,07	p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - 450 °C	3,54 ± 0,12
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - 550 °C	3,73 ± 0,10	p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - 450 °C	3,61 ± 0,05
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - 550 °C	3,61 ± 0,13	p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - 450 °C	3,58 ± 0,05
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - 550 °C	3,61 ± 0,09	p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - 450 °C	3,71 ± 0,11
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - 550 °C	3,76 ± 0,08	n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - 450 °C	3,72 ± 0,06
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - 550 °C	3,63 ± 0,11	n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - 450 °C	3,71 ± 0,16
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - 550 °C	3,46 ± 0,10	n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - 450 °C	3,60 ± 0,07
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - 550 °C	3,73 ± 0,07	n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - 450 °C	3,46 ± 0,06
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - S/L	3,74 ± 0,07	ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - C/L	3,57 ± 0,06
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - S/L	3,70 ± 0,11	ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - C/L	3,67 ± 0,06
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - S/L	3,68 ± 0,13	ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - C/L	3,65 ± 0,08
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - S/L	3,66 ± 0,07	ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - C/L	3,57 ± 0,09
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo A	3,71 ± 0,32	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo C	3,73 ± 0,31
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo A	3,72 ± 0,35	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo C	3,72 ± 0,24
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo A	3,70 ± 0,29	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo D	3,74 ± 0,28
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo A	3,81 ± 0,29	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo D	3,81 ± 0,24
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo B	3,74 ± 0,54	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo D	3,76 ± 0,65
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo B	3,72 ± 0,39	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo D	3,77 ± 0,43
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo B	3,69 ± 0,49	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo E	3,75 ± 0,48
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo B	3,77 ± 0,35	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo E	3,78 ± 0,30
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo C	3,78 ± 0,17	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo E	3,66 ± 0,39
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo C	3,80 ± 0,31	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo E	3,87 ± 0,34

Tabela 17 – Band gap óptico das amostras obtidos via métodos Kubelka-Munk e Tauc para uma transição indireta.

Amostra	Band gap (eV)	Amostra	Band gap (eV)
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - 550 °C	3,37 ± 0,05	p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - 450 °C	3,03 ± 0,07
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - 550 °C	3,35 ± 0,05	p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - 450 °C	3,06 ± 0,09
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - 550 °C	3,46 ± 0,06	p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - 450 °C	3,12 ± 0,06
p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - 550 °C	2,92 ± 0,04	p-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - 450 °C	3,11 ± 0,04
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - 550 °C	3,60 ± 0,06	n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - 450 °C	3,29 ± 0,04
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - 550 °C	3,15 ± 0,05	n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - 450 °C	3,14 ± 0,04
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - 550 °C	3,00 ± 0,16	n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - 450 °C	3,16 ± 0,46
n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - 550 °C	3,50 ± 0,04	n-Si TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - 450 °C	2,76 ± 0,04
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - S/L	3,42 ± 0,15	ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - C/L	3,32 ± 0,12
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - S/L	3,21 ± 0,09	ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - C/L	2,86 ± 0,05
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - S/L	3,28 ± 0,06	ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - C/L	3,23 ± 1,14
ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - S/L	3,22 ± 0,13	ITO TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - C/L	3,31 ± 0,17
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo A	3,51 ± 0,06	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo C	3,50 ± 0,12
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo A	3,53 ± 0,10	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo C	3,49 ± 0,14
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo A	3,46 ± 0,09	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo D	3,53 ± 0,13
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo A	3,50 ± 0,14	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo D	3,53 ± 0,11
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo B	3,53 ± 0,11	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo D	3,51 ± 0,12
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo B	3,54 ± 0,11	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo D	3,51 ± 0,13
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo B	3,48 ± 0,14	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo E	3,55 ± 0,12
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo B	3,52 ± 0,11	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo E	3,54 ± 0,11
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0%) - Grupo C	3,54 ± 0,12	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,5%) - Grupo E	3,44 ± 0,11
Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(0,1%) - Grupo C	3,54 ± 0,13	Vi TiO <sub>2</sub> +Ag(1%) - Grupo E	3,63 ± 0,10

# APÊNDICE B – O método de evolução diferencial auto-adaptativo aplicado no ajuste de curvas I-V

Para a análise realizada nas curvas de corrente-tensão (I-V), foi utilizado o método de análise meta-heurístico chamado EDAA. Tal método utiliza técnicas de seleção natural e genética populacional a fim de encontrar os indivíduos mais adaptados. Sua versão original foi desenvolvida por Storn & Price [111], na qual era necessário o fornecimento de parâmetros de controle para a mutação e cruzamento. Após essa versão, implementou-se uma auto-adaptação no método para que esses parâmetros de controle também fossem otimizados durante as gerações ao longo do ajuste [112].

O método EDAA já foi empregado em diversos problemas de otimização e se mostrou eficiente [113, 114, 115]. Tal sucesso, levou à sua aplicação em diferentes vertentes, incluindo problemas como o da análise de curvas I-V [116], como ocorre nesta pesquisa.

Inicialmente, deve-se escolher os limites superior,  $P_U$ , e inferior,  $P_L$ , para os parâmetros a serem ajustados pelo método. Em seguida, é criado um vetor de soluções para a primeira geração,  $G = 1$ , seguindo a regra mostrada na Equação B.1:

$$P_{i,j}^{G=1} = P_L^{G=1} + R_{i,j}[0, 1](P_U^{G=1} - P_L^{G=1}), \quad (\text{B.1})$$

em que,  $i$  e  $j$  são, respectivamente, o tamanho da população, que nesta pesquisa foi adotado como 100 indivíduos, e o número de parâmetros a serem ajustados, sendo 9 parâmetros para o modelo utilizado.  $R_{i,j}[0, 1]$  é um número aleatório entre 0 e 1.

Na etapa de mutação é gerado um doador definido pela Equação B.2:

$$D_i^G = P_i^G + F(P_{melhor}^G - P_i^G) + F(P_{r_1}^G - P_{r_2}^G), \quad (\text{B.2})$$

em que  $P_{melhor}^G$  é o indivíduo que melhor minimiza a função objetiva, e  $P_{r_1}^G$  e  $P_{r_2}^G$  são indivíduos escolhidos aleatoriamente, sendo diferentes do indivíduo atual,  $P_i^G$ . Nesta pesquisa a função objetiva foi construída utilizando a Equação 4.3 e  $F$  é o fator de mutação, obtido pela regra mostrada na Equação B.3:

$$F_i^{G+1} = \begin{cases} F_l + R_1 F_u, & \text{se } R_2 < \tau_1, \\ F_i^G, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

em que  $R_1$  e  $R_2$  são números aleatórios entre 0 e 1,  $F_u$  e  $F_l$  são os limites superior e inferior para o fator de mutação, que neste trabalho foi adotado entre 0,1 e 1,0.

Na etapa de recombinação ou cruzamento, o vetor doador é misturado ao vetor  $P_i^G$ , gerando um vetor temporário  $T_i^G$ . Neste trabalho, a recombinação foi feita usando a regra descrita pela Equação B.4:

$$T_{i,j}^G = \begin{cases} D_{i,j}, & \text{se } R(0,1)_j \leq CR \text{ ou } j = j_R, \\ P_{i,j}^G, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

em que  $j_R$  é um número inteiro aleatório entre 1 e 9, de acordo com o número de parâmetros a serem ajustados. A taxa de cruzamento,  $CR$ , é um número real entre 0 e 1, definido pela Equação B.5:

$$CR_i^{G+1} = \begin{cases} R_3, & \text{se } R_4 < \tau_2, \\ CR_i^G, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

em que  $R_4$  também é um número aleatório entre 0 e 1.  $\tau_1$  e  $\tau_2$  representam as probabilidades de ajuste de  $F$  e  $CR$ . Na etapa de seleção, ocorre a comparação do vetor temporário com o vetor  $P_i^G$  e o vetor que melhor minimiza a função objetiva é escolhido, usando as relações da Equação B.6:

$$P_i^{G+1} = \begin{cases} T_i^G, & \text{se } f(T_i) < f(P_i), \\ P_{i,j}^G, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

Como já foi dito, o processo se repete até que uma regra pré-estabelecida seja cumprida, ou até que se realize o número máximo de interações. Com isso, foi possível estimar de forma precisa os parâmetros que modelam as curvas I-V das amostras estudadas.

# Referências

- 1 SCARPELLI, F. et al. Mesoporous tio<sub>2</sub> thin films: State of the art. *Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment*, IntechOpen, v. 508, n. 1, p. 135–142, 2018. [12](#), [15](#), [20](#), [24](#), [25](#), [26](#), [71](#), [73](#), [74](#)
- 2 HANAOR, D. A.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, Springer, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011. [12](#), [15](#), [20](#), [21](#), [23](#), [24](#), [25](#), [26](#), [71](#), [73](#), [74](#)
- 3 KILIKIAN, B. V. et al. Liquid-liquid extraction by reversed micelles in biotechnological processes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 17, p. 29–38, 2000. [12](#), [27](#)
- 4 SZE, S. M.; LI, Y.; NG, K. K. *Physics of semiconductor devices*. [S.l.]: John wiley & sons, 2021. [12](#), [28](#), [29](#), [30](#), [40](#), [41](#), [42](#)
- 5 BAI, F.-Q.; LI, W.; ZHANG, H.-X. Theoretical studies of titanium dioxide for dye-sensitized solar cell and photocatalytic reaction. *Titanium Dioxide*, IntechOpen Croatia, 2017. [12](#), [29](#)
- 6 STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. et al. *Solid state electronic devices*. [S.l.]: Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River, 2006. v. 10. [12](#), [30](#), [31](#), [32](#), [56](#), [75](#), [76](#), [80](#)
- 7 LVOVICH, V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. [12](#), [35](#), [36](#), [91](#)
- 8 GINER-SANZ, J. J. et al. Theoretical determination of the stabilization time in galvanostatic eis measurements: The simplified randles cell. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 165, n. 13, p. E628, 2018. [12](#), [37](#)
- 9 LASIA, A. Semiconductors and mott-schottky plots. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, p. 251–255, 2014. [12](#), [38](#), [39](#)
- 10 NEAMEN, D. A. *Semiconductor physics and devices: basic principles*. [S.l.]: McGraw-hill, 2003. [12](#), [28](#), [30](#), [40](#), [41](#), [43](#), [75](#), [76](#), [79](#), [80](#), [92](#)
- 11 OPRA, D. P.; GNEDENKOV, S. V.; SINEBRYUKHOV, S. L. Recent efforts in design of tio<sub>2</sub> (b) anodes for high-rate lithium-ion batteries: A review. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 442, p. 227225, 2019. [15](#), [25](#), [26](#), [71](#), [73](#), [74](#)
- 12 LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite tio<sub>2</sub>. *Journal of physics: condensed matter*, IOP Publishing, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012. [15](#), [25](#), [26](#), [71](#), [73](#), [74](#)
- 13 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. [20](#)
- 14 HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995. [20](#)

- 15 CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007. [20](#), [26](#), [27](#), [49](#)
- 16 COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de tio<sub>2</sub>. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 52, p. 255–259, 2006. [20](#), [23](#)
- 17 ZHANG, Q.; LI, C. High temperature stable anatase phase titanium dioxide films synthesized by mist chemical vapor deposition. *Nanomaterials*, MDPI, v. 10, n. 5, p. 911, 2020. [20](#), [23](#)
- 18 BATZILL, M.; MORALES, E. H.; DIEBOLD, U. Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of tio<sub>2</sub> rutile and anatase. *Physical review letters*, APS, v. 96, n. 2, p. 026103, 2006. [20](#)
- 19 NIE, X. et al. Doping of tio<sub>2</sub> polymorphs for altered optical and photocatalytic properties. *International Journal of Photoenergy*, Hindawi, v. 2009, 2009. [20](#)
- 20 VEZIROGLU, S. et al. Ag nanoparticles decorated tio<sub>2</sub> thin films with enhanced photocatalytic activity. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 216, n. 14, p. 1800898, 2019. [20](#), [46](#)
- 21 PARRA, R. et al. Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 20, n. 1, p. 143–150, 2008. [21](#), [23](#)
- 22 KAVAN, L. et al. Preparation of tio<sub>2</sub> (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of ticl<sub>3</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 346, n. 1-2, p. 291–307, 1993. [21](#), [23](#)
- 23 SMESTAD, G. P. et al. A technique to compare polythiophene solid-state dye sensitized tio<sub>2</sub> solar cells to liquid junction devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 76, n. 1, p. 85–105, 2003. [21](#)
- 24 ZHANG, L. et al. Development of tio<sub>2</sub> photocatalyst reaction for water purification. *Separation and purification technology*, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 105–110, 2003. [21](#)
- 25 O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio<sub>2</sub> films. *nature*, Nature Publishing Group, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991. [21](#)
- 26 GAO, C. et al. A photoresponsive rutile tio<sub>2</sub> heterojunction with enhanced electron–hole separation for high-performance hydrogen evolution. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 31, n. 8, p. 1806596, 2019. [21](#)
- 27 CHEN, L. et al. Outstanding photocatalytic activity of ws<sub>2</sub>/tio<sub>2</sub> quantum dots for ciprofloxacin removal. *Optical Materials*, Elsevier, v. 131, p. 112654, 2022. [21](#)
- 28 YANQING, Z. et al. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type tio<sub>2</sub> nanocrystallites. *Journal of materials science letters*, Springer, v. 19, p. 1445–1448, 2000. [23](#)
- 29 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, Elsevier, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003. [23](#)

- 30 SEABRA, M.; PIRES, R.; LABRINCHA, J. Ceramic tiles for photodegradation of orange ii solutions. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 171, n. 2, p. 692–702, 2011. [26](#)
- 31 HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. Tio<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, IOP Publishing, v. 44, n. 12R, p. 8269, 2005. [26](#)
- 32 FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000. [26](#)
- 33 SAKTHIVEL, S. et al. A fine route to tune the photocatalytic activity of tio<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 63, n. 1-2, p. 31–40, 2006. [26](#)
- 34 LI, G. et al. High purity anatase tio<sub>2</sub> nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 127, n. 24, p. 8659–8666, 2005. [26](#)
- 35 KALEJI, B. K.; SARRAF-MAMOORY, R.; SANJABI, S. Photocatalytic evaluation of a titania thin film on glazed porcelain substrates via a ticl<sub>4</sub> precursor. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+Business Media BV . . . , v. 103, n. 2, p. 289–298, 2011. [26](#)
- 36 FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte i: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 59, p. 620–632, 2013. [26](#)
- 37 IRSHAD, M. A. et al. Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, Elsevier, v. 212, p. 111978, 2021. [26](#)
- 38 WANG, J. et al. Synthesis, modification and application of titanium dioxide nanoparticles: a review. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, 2022. [26](#)
- 39 OLIVEIRA, A. et al. Preparation and characterization of palladium-doped titanium dioxide for solar cell applications. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 280, p. 115702, 2022. [26](#)
- 40 MASSIMI, M. *Pauli's exclusion principle: The origin and validation of a scientific principle*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005. [28](#)
- 41 REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004. [30](#)
- 42 ANITHA, V.; BANERJEE, A. N.; JOO, S. W. Recent developments in tio<sub>2</sub> as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications. *Journal of materials science*, Springer, v. 50, p. 7495–7536, 2015. [33](#)
- 43 PANEPINTO, A. et al. Switching the electrical characteristics of tio<sub>2</sub> from n-type to p-type by ion implantation. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 563, p. 150274, 2021. [33](#)

- 44 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966. [33](#)
- 45 KUBELKA, P.; MUNK, F. An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys*, v. 12, n. 593-601, p. 259–274, 1931. [33](#), [34](#), [73](#)
- 46 MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra*. [S.l.]: ACS Publications, 2018. 6814–6817 p. [33](#)
- 47 SÁENZ-TREVIZO, A. et al. Optical band gap estimation of zno nanorods. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 19, p. 33–38, 2016. [34](#)
- 48 NAGARAJ, G. et al. Facile synthesis of improved anatase tio 2 nanoparticles for enhanced solar-light driven photocatalyst. *SN Applied Sciences*, Springer, v. 2, p. 1–9, 2020. [34](#)
- 49 MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 51, n. 8-9, p. 1376–1388, 2006. [35](#)
- 50 MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018. [35](#), [91](#)
- 51 CESIULIS, H. et al. The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy. In: *Nanostructures and thin films for multifunctional applications*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 3–42. [35](#), [36](#), [38](#), [91](#)
- 52 ABOUZARI, M. S. et al. On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 180, n. 14-16, p. 922–927, 2009. [37](#)
- 53 KOCHOWSKI, S.; NITSCH, K. Description of the frequency behaviour of metal–sio2–gaas structure characteristics by electrical equivalent circuit with constant phase element. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 415, n. 1-2, p. 133–137, 2002. [37](#)
- 54 WICK-JOLIAT, R. et al. Stable and tunable phosphonic acid dipole layer for band edge engineering of photoelectrochemical and photovoltaic heterojunction devices. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 6, p. 1901–1909, 2019. [38](#)
- 55 NGUYEN, T.-V.; YANG, O.-B. Photoresponse and ac impedance characterization of tio2–sio2 mixed oxide for photocatalytic water decomposition. *Catalysis today*, Elsevier, v. 87, n. 1-4, p. 69–75, 2003. [38](#)
- 56 LONGO, C. *Estudo das propriedades morfológico-estruturais e eletroquímicas de eletrodos de SnO2*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1998. [39](#)
- 57 FINKLEA, H. O. The preparation of tio2 electrodes with minimum mott-schottky frequency dispersion. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 129, n. 9, p. 2003, 1982. [39](#)
- 58 TYAGI, M. Physics of schottky barrier junctions. In: *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*. [S.l.]: Springer, 1984. p. 1–60. [40](#), [41](#), [42](#)

- 59 SZE, S. M. *Semiconductor devices: physics and technology*. [S.l.]: John wiley & sons, 2008. [40](#), [42](#), [75](#), [76](#), [79](#), [80](#), [92](#)
- 60 MEUSEL, M. et al. Spectral response measurements of monolithic gainp/ga (in) as/ge triple-junction solar cells: measurement artifacts and their explanation. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Wiley Online Library, v. 11, n. 8, p. 499–514, 2003. [41](#)
- 61 BARRIGÓN, E. et al. Implications of low breakdown voltage of component subcells on external quantum efficiency measurements of multijunction solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Wiley Online Library, v. 23, n. 11, p. 1597–1607, 2015. [41](#)
- 62 MOLOI, S. J.; MCPHERSON, M. Current–voltage behaviour of schottky diodes fabricated on p-type silicon for radiation hard detectors. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 404, n. 16, p. 2251–2258, 2009. [42](#), [44](#)
- 63 MAHATO, S.; PUIGDOLLERS, J. Temperature dependent current-voltage characteristics of au/n-si schottky barrier diodes and the effect of transition metal oxides as an interface layer. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 530, p. 327–335, 2018. [42](#), [44](#)
- 64 RAWAT, G. et al. Effective richardson constant of sol-gel derived tio 2 films in n-tio 2/p-si heterojunctions. *IEEE Electron Device Letters*, IEEE, v. 38, n. 5, p. 633–636, 2017. [42](#), [44](#)
- 65 HUANCA, D. R. Aluminum modified silicon surfaces: Optical and electrical characterization. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 565, p. 150496, 2021. [42](#), [44](#), [75](#), [76](#)
- 66 KUMAR, P.; ADHIKARI, S.; BANERJI, P. Fabrication and characterization of polyaniline/porous silicon heterojunction. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 160, n. 13-14, p. 1507–1512, 2010. [42](#), [44](#)
- 67 HUANCA, D. R. Macroporous silicon/polyaniline schottky contacts: Fabrication and electrical characterization in air and liquid solution. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 271, p. 124920, 2021. [42](#), [44](#), [47](#), [75](#), [76](#)
- 68 VENUGOPAL, N.; KAUR, G.; MITRA, A. Plasmonics effect of ag nanoislands covered n-al: Zno/p-si heterostructure. *Applied surface science*, Elsevier, v. 320, p. 30–42, 2014. [42](#)
- 69 CHEUNG, S.; CHEUNG, N. Extraction of schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 49, n. 2, p. 85–87, 1986. [43](#)
- 70 MOROZOVA, M. et al. Thin tio2 films prepared by inkjet printing of the reverse micelles sol-gel composition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 160, n. 1, p. 371–378, 2011. [45](#)
- 71 STATHATOS, E. et al. Formation of tio2 nanoparticles in reverse micelles and their deposition as thin films on glass substrates. *Langmuir*, ACS Publications, v. 13, n. 16, p. 4295–4300, 1997. [45](#)

- 72 TATARCHUK, T. et al. Photocatalytic degradation of dyes using rutile tio<sub>2</sub> synthesized by reverse micelle and low temperature methods: real-time monitoring of the degradation kinetics. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 342, p. 117407, 2021. 45
- 73 BÖER, K. W. Survey of semiconductor physics. Wiley New York, 2002. 47
- 74 BRILLSON, L. J. *Surfaces and interfaces of electronic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. 47
- 75 TOLEDO, R. et al. Electrical and optical characterizations of erbium doped mps/pani heterojunctions. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 529, p. 146994, 2020. 47, 75, 76
- 76 DEAL, B. E.; GROVE, A. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 36, n. 12, p. 3770–3778, 1965. 48
- 77 JAEGER, R. C. *Introduction to microelectronic fabrication*. [S.l.]: Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc., 1987. 48
- 78 TABELA e lista de espectro IV. 2023. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>>. 53
- 79 FUNCTIONAL Groups and IR Tables. 2023. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Laboratory\\_Experiments/Wet\\_Lab\\_Experiments/Organic\\_Chemistry\\_Labs/Lab\\_I/10:\\_Infrared\\_Spectroscopy/10.07:\\_Functional\\_Groups\\_and\\_IR\\_Tables](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Laboratory_Experiments/Wet_Lab_Experiments/Organic_Chemistry_Labs/Lab_I/10:_Infrared_Spectroscopy/10.07:_Functional_Groups_and_IR_Tables)>. 53
- 80 HUBETSKA, T. S. et al. Hydrophobically functionalized magnetic nanocomposite as a new adsorbent for preconcentration of organochlorine pesticides in water solution. *IEEE Magnetics Letters*, IEEE, v. 9, p. 1–5, 2018. 54
- 81 BANU, V. N.; BABU, V. R.; RAJENDRAN, S. Investigating the corrosion inhibition efficiency of surgical carbon steel instruments used in medical field. *Int. Res. J. Pharm*, v. 8, n. 12, p. 79–90, 2018. 54
- 82 VELASCO, M. et al. Hydrolysis of titanium tetrabutoxide. study by ft-ir spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, Taylor & Francis, v. 32, n. 2, p. 289–304, 1999. 54, 55
- 83 BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Synthesis and characterization of titanium oxide-based gels synthesized from acetate modified titanium butoxide precursors. *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 29, n. 1, p. 1–13, 1994. 54, 55
- 84 NAIR, R. V. et al. A review on optical bandgap engineering in tio<sub>2</sub> nanostructures via doping and intrinsic vacancy modulation towards visible light applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 55, n. 31, p. 313003, 2022. 56
- 85 BARONE, P. et al. Study of band gap of silver nanoparticles—titanium dioxide nanocomposites. *Journal of Chemistry*, Hindawi, v. 2014, 2014. 56
- 86 AHMED, F. et al. An experimental and theoretical study on the effect of silver nanoparticles concentration on the structural, morphological, optical, and electronic properties of tio<sub>2</sub> nanocrystals. *Crystals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 12, p. 1488, 2021. 56

- 87 HAISS, W. et al. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from uv- vis spectra. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 79, n. 11, p. 4215–4221, 2007. [57](#), [58](#)
- 88 MOLLICA, S. et al. Rbs and xrd analysis of silicon doped titanium diboride films. 1999. [66](#), [67](#)
- 89 ELLER, P. M.; CASSINELLI, M. E. *NIOSH manual of analytical methods*. [S.l.]: Diane Publishing, 1994. [66](#)
- 90 WANG, J. et al. Preparation of hollow tio<sub>2</sub> nanoparticles through tio<sub>2</sub> deposition on polystyrene latex particles and characterizations of their structure and photocatalytic activity. *Nanoscale research letters*, SpringerOpen, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2012. [67](#)
- 91 JAMEEL, Z. N.; HAIDER, A. J.; TAHA, S. Y. Synthesis of tio<sub>2</sub> nanoparticles by using sol-gel method and its applications as antibacterial agents. *Eng. & Tech. Journal*, v. 32, n. 3, p. 418–426, 2014. [67](#)
- 92 ZE, Y. et al. Tio<sub>2</sub> nanoparticles induced hippocampal neuroinflammation in mice. *PloS one*, Public Library of Science San Francisco, USA, v. 9, n. 3, p. e92230, 2014. [67](#)
- 93 FILIPPO, E. et al. Enhanced photocatalytic activity of pure anatase tio<sub>2</sub> and pt-tio<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by green microwave assisted route. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 18, p. 473–481, 2015. [67](#)
- 94 ELGAMOUZ, A. et al. Optical sensing of hydrogen peroxide using starch capped silver nanoparticles, synthesis, optimization and detection in urine. *Sensors and Actuators Reports*, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 100014, 2020. [67](#)
- 95 LU, X. et al. Nanocomposites of poly (l-lactide) and surface-grafted tio<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, Elsevier, v. 44, n. 8, p. 2476–2481, 2008. [68](#)
- 96 HASHIMOTO, M. et al. Enhancement of mechanical strength of tio<sub>2</sub>/high-density polyethylene composites for bone repair with silane-coupling treatment. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 41, n. 3, p. 515–524, 2006. [68](#)
- 97 PRAVEEN, P. et al. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles–synthesized via sol–gel route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 117, p. 622–629, 2014. [68](#)
- 98 EL-SHERBINY, S. et al. Synthesis, characterization and application of tio<sub>2</sub> nanoparticles as special paper coating pigment. *Applied Nanoscience*, Springer, v. 4, p. 305–313, 2014. [68](#)
- 99 TAO, P. et al. Tio<sub>2</sub> nanocomposites with high refractive index and transparency. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 46, p. 18623–18629, 2011. [68](#)
- 100 PANKOVE, J. I. *Optical processes in semiconductors*. [S.l.]: Courier Corporation, 1975. [70](#)

- 101 KUNDU, A.; MONDAL, A. Photodegradation of methylene blue under direct sunbeams by synthesized anatase titania nanoparticles. *SN Applied Sciences*, Springer, v. 1, p. 1–17, 2019. [71](#)
- 102 DAR, M. I. et al. Controlled synthesis of tio 2 nanoparticles and nanospheres using a microwave assisted approach for their application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 6, p. 1662–1667, 2014. [71](#)
- 103 KARKARE, M. M. The direct transition and not indirect transition, is more favourable for band gap calculation of anatase tio2 nanoparticles. *Int. J. Sci. Eng. Res.*, v. 6, n. 12, p. 48–53, 2015. [71](#)
- 104 JANITABAR-DARZI, S.; MAHJOUR, A.; NILCHI, A. Investigation of structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous tio2 thin film synthesized by sol-gel templating technique. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 42, n. 2, p. 176–181, 2009. [72](#)
- 105 KANG, Y. et al. Titanium dioxide hole-blocking layer in ultra-thin-film crystalline silicon solar cells. *IEEE Photonics Journal*, IEEE, v. 11, n. 6, p. 1–7, 2019. [76](#), [79](#)
- 106 AVASTHI, S. et al. Hole-blocking titanium-oxide/silicon heterojunction and its application to photovoltaics. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 102, n. 20, p. 203901, 2013. [76](#), [79](#), [80](#)
- 107 JHAVERI, J. *Interface Recombination in TiO 2/Silicon Heterojunctions for Silicon Photovoltaic Applications*. Tese (Doutorado) — Princeton University, 2018. [78](#), [80](#)
- 108 ELMAS, S.; KORKMAZ, Ş.; PAT, S. Investigation of physical properties and surface free energy of produced ito thin films by tva technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 30, p. 8876–8882, 2019. [85](#)
- 109 ALSULTANY, F. H. et al. Effects of cw co 2 laser annealing on indium tin oxide thin films characteristics. *Soft Nanoscience Letters*, Scientific Research Publishing, v. 4, n. 04, p. 83, 2014. [85](#)
- 110 CHANG, Y.-H. et al. The heterojunction effects of tio 2 nanotubes fabricated by atomic layer deposition on photocarrier transportation direction. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 7, p. 1–7, 2012. [85](#)
- 111 STORN, R.; PRICE, K. Differential evolution—a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of global optimization*, Springer Nature BV, v. 11, n. 4, p. 341, 1997. [103](#)
- 112 DAS, S.; MULLICK, S. S.; SUGANTHAN, P. N. Recent advances in differential evolution—an updated survey. *Swarm and evolutionary computation*, Elsevier, v. 27, p. 1–30, 2016. [103](#)
- 113 RIBEIRO, L. H. et al. Investigation of electronic transport in inas/gaas samples. a study using the metaheuristic self-adaptive differential evolution method. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 621, p. 413293, 2021. [103](#)
- 114 KONG, D. et al. Global optimization of a vapor compression refrigeration system with a self-adaptive differential evolution algorithm. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier, v. 197, p. 117427, 2021. [103](#)

- 
- 115 FACHIN, J. M. et al. Self-adaptive differential evolution applied to combustion engine calibration. *Soft Computing*, Springer, v. 25, n. 1, p. 109–135, 2021. [103](#)
- 116 FÉBBA, D. et al. The effects of noises on metaheuristic algorithms applied to the pv parameter extraction problem. *Solar Energy*, Elsevier, v. 201, p. 420–436, 2020. [103](#)