



Um método simples para a síntese de nanopartícula de SnO₂ com *band gap* reduzido

Gleice Botelho ^{a*}, Raíssa Santos Sousa ^a

^aUniversidade Federal do Tocantins, Brasil

* Autor correspondente (gleice.lorena@mail.uft.edu.br)

INFO

Keywords

synthesis
characterization
SnO₂
nanomaterials
reduced *band gap*

ABSTRACT

A simple method for the synthesis of SnO₂ nanoparticle with reduced band gap.

The present research aimed to synthesize the tin dioxide (SnO₂) semiconductor by coprecipitation at room temperature, a chemical synthesis method widely used to obtain nanomaterials. After the synthesis, the SnO₂ was structurally characterized by X-ray diffraction, Rietveld refinement, micro-Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. These structural techniques revealed the formation of a highly disordered tetragonal rutile structure, without the presence of secondary phases and impurities. The band gap energy was calculated from UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, showing a reduced value (3.17 eV) when compared to the literature. Furthermore, the shape and size of the nanoparticles were investigated by field emission scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, obtaining irregular spherical nanoparticles with an average size of approximately 25 nm, together with microrod-like structures. Therefore, it was possible to develop a simple and effective synthetic route to control the band gap of SnO₂ nanoparticles.

RESUMO

Palavras-chaves

síntese
caracterização
SnO₂
nanomateriais
band gap reduzido

A presente pesquisa visou sintetizar o semicondutor dióxido de estanho (SnO₂) por coprecipitação à temperatura ambiente, um método de síntese química amplamente utilizado para a obtenção de nanomateriais. Após a síntese, o SnO₂ foi caracterizado estruturalmente por difração de raios-X, refinamento de Rietveld, espectroscopia micro-Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Essas técnicas estruturais revelaram a formação de uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, altamente desordenada, sem a presença de fases secundárias e impurezas. A energia de *band gap* foi calculada a partir dos dados de espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis, apresentando um valor reduzido (3,17 eV), quando comparado com amostras de SnO₂ obtidas na literatura. Além disso, a forma e o tamanho das nanopartículas foram investigados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e microscopia eletrônica de transmissão, sendo obtido nanopartículas esféricas irregulares com tamanho médio de aproximadamente 25 nm, juntamente com estruturas semelhantes a microbastões. Portanto, foi possível desenvolver uma rota sintética simples e eficaz para controle do *band gap* de nanopartículas de SnO₂.



INTRODUÇÃO

O estudo de novos materiais, em especial os semicondutores, tem impulsionado diversas pesquisas na área de ciências dos materiais. A ciência dos materiais é dividida em metais, ligas, polímeros, cerâmicas e compósitos. Os materiais cerâmicos quando ligados à construção são conhecidos como materiais tradicionais, porém devido ao avanço tecnológico dos processos de criação e elaboração, tornou-se necessário o surgimento de novos materiais, denominados de cerâmicas avançadas. Esses materiais são obtidos através de pós sintéticos de óxidos, carbonetos, nitretos, entre outros (Callister, 2016), podendo-se destacar aqui, os óxidos semicondutores, tais como o dióxido de estanho (SnO_2) (Jarvin *et al.*, 2022), dióxido de titânio (Qutub *et al.*, 2022), óxido de zinco (Sanakousar *et al.*, 2022), óxido de níquel (Santos *et al.*, 2020), entre outros.

O SnO_2 é um semicondutor do tipo n que se destaca por apresentar excelentes características, como alta condutividade elétrica e alta estabilidade (térmica, mecânica e química). Consequentemente, este material apresenta uma ampla gama de aplicações, como sensores de gás, fotocatalisadores, baterias de íons de lítio, células solares, entre outros (Kumari; Ahmaruzzaman, 2023; Du, *et al.*, 2023).

Tradicionalmente, o SnO_2 apresenta uma energia de *band gap* (E_{gap}) óptico larga, com valor de $\approx 3,6$ eV. A E_{gap} é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução do material sólido, sendo responsável por determinar, por exemplo, a capacidade de absorção do material. O valor de E_{gap} pode ser modulado (reduzido) de diferentes formas, como dopagem com cátion/ânion, controle de morfologia e modificações em parâmetros de síntese (Peng *et al.*, 2020). Valores reduzidos de *band gap* favorece a absorção do material em menores comprimentos de onda do espectro eletromagnético, possibilitando novas aplicações.

A modulação do *band gap* decorrente de modificação em parâmetros de sínteses foi investigada previamente por alguns autores (Kumar *et al.*, 2017; Karmaoui *et al.*, 2018). Por exemplo, Kumar *et al.* (2017) sintetizaram nanopartículas de SnO_2 pelo método de coprecipitação, usando diferentes proporções de água e metanol como solventes na reação. O valor de E_{gap} foi levemente reduzido de 3,66 eV a 3,54 eV, à medida que a proporção de metanol para água foi reduzida. Portanto, esses resultados mostram que as propriedades ópticas do SnO_2 são afetadas pelo método de síntese. Uma redução mais drástica no valor de *band gap* foi obtida por Karmaoui *et al.* (2018), que obtiveram nanopartículas de SnO_2 pelo método sol-gel não hidrolítico, seguido por tratamento solvotérmico entre 160 a 260 °C. O aumento na temperatura de processamento resultou no aumento do tamanho de partícula

e no aumento do valor de E_{gap} . Nanopartículas de 10,2 nm, obtidas a 160°C, apresentaram valor de *band gap* de 3,12 eV. Portanto, o tamanho de partícula decorrente do método de síntese utilizado afetou diretamente as propriedades ópticas do SnO_2 . E esse comportamento observado foi associado as mudanças nos parâmetros estruturais nas nanopartículas.

Portanto, este trabalho teve como finalidade obter nanopartículas de SnO_2 , com *band gap* reduzido, por meio de um método simples de síntese química. Em seguida, o material obtido foi caracterizado estrutural, óptica e morfológicamente. A obtenção deste material abre a possibilidade para posteriores aplicações, por exemplo, como semicondutores em processos de fotocatálise heterogênea.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese do SnO_2

A síntese do SnO_2 foi realizada pelo método de coprecipitação com posterior processo de calcinação, uma adaptação da metodologia de Aliahmad e Dehbashi (2013). Inicialmente, pesou-se 0,5756 g de cloreto de estanho (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica, 98% de pureza) e solubilizou-se em 100 mL de água destilada, sob agitação. Em seguida, uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH , Cromoline, 1 mol·L⁻¹) foi gotejada lentamente à solução inicial, até atingir um pH 5, sob agitação constante e a temperatura ambiente. O precipitado resultante foi levado à centrifuga, lavado com água destilada, e seco em estufa por 24 h. O pó resultante foi calcinado em um forno mufla a 350 °C por 2 h, como taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Caracterização do SnO_2

O SnO_2 obtido foi caracterizado estruturalmente por difração de Raios X (DRX), em um difratômetro de Raios-X Rigaku, modelo DMax2500PC com radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,5406$ Å), 40 kV, 150 mA, passo de varredura de 0,02 °/min e intervalo de 20 de 10° a 90°. Para realização do Refinamento de Rietveld foi utilizado o software *General Structure Analysis System* (GSAS) com a interface gráfica EXPGUI. A ficha cristalográfica da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) No 39175 (Seki *et al.*, 1984) foi usada como padrão de difração teórica no Refinamento de Rietveld. Os seguintes parâmetros foram considerados no refinamento: célula unitária, fator de escala, background, parâmetros de perfil, largura à meia altura (u, v, w), parâmetros térmicos isotrópicos, parâmetros de rede, fator de deformação anisotrópico, orientação preferencial e posições atômicas funcionais. A qualidade do refinamento foi acompanhada pelos parâmetros estatísticos R_{wp} , R_p e χ^2 .

O SnO₂ foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) em um espectrofotômetro PerkinElmer IR Spectrum Two, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações, no intervalo de 450-4000 cm⁻¹. As pastilhas foram formadas adicionando 1% da amostra em brometo de potássio (KBr), que foi levada a uma prensa para a formação de uma pastilha. A amostra também foi caracterizada por espectroscopia de micro-Raman no intervalo de 1200-200 cm⁻¹, usando um espetrômetro Horiba Jobin-Yvon (modelo iHR550), com um laser de íon-argônio como fonte de excitação.

A análise óptica foi realizada por reflectância difusa no UV-vis (UV-vis DRS, do inglês *Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy*), no intervalo de 250-800 cm⁻¹ em um espectrofotômetro Varian Cary 5G. Os resultados foram usados para o cálculo de energia de *band gap*.

A distribuição do tamanho e forma das partículas da amostra foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo Carl Zeiss

(modelo Supra 35-VP operado a 5 kV), e por microscopia eletrônica de transmissão (MET), em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL (modelo JEM-2100F).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de SnO₂ após o processo de calcinação à 350 °C foi analisada por DRX, revelando que a amostra apresenta organização estrutural a longo alcance, com picos definidos indexados de acordo com a ficha cristalográfica ICSD Nº 39175 (Seki *et al.*, 1984). Além disso, é possível inferir que não houve a formação de fases secundárias (Figura 1 (a)). Conforme a ficha utilizada, os picos cristalográficos do SnO₂ são característicos de uma estrutura tetragonal do tipo rutilo.

Segundo Jayaprakash e Mariappan (2021), a cristalização do dióxido de estanho inicia-se a uma temperatura de 300 °C, logo a temperatura escolhida nesse estudo, de 350 °C, foi realmente suficiente para promover a cristalização do material.

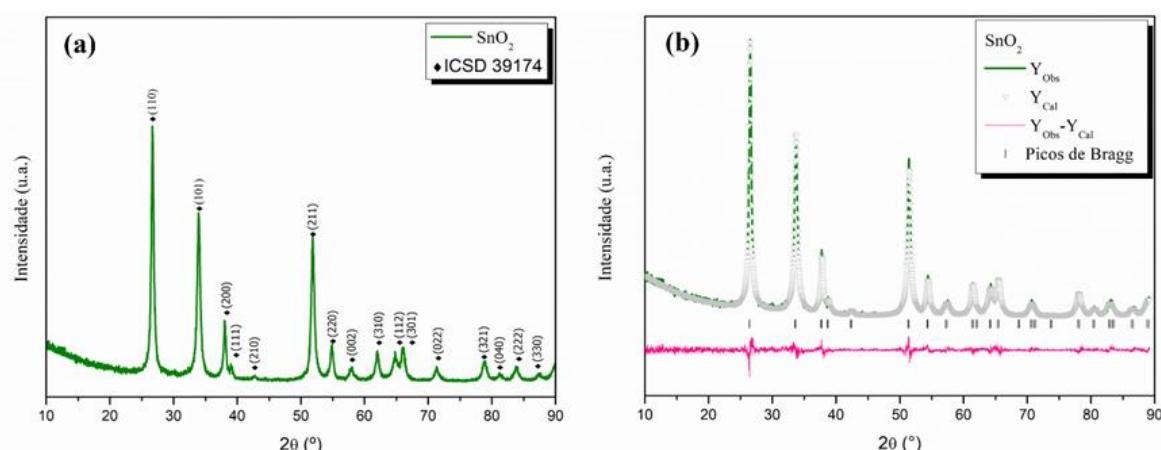


Figura 1 – (a) Difratograma de raios-X e (b) refinamento de Rietveld para o SnO₂.

O refinamento de Rietveld foi empregado para obter mais informações sobre a estrutura cristalina do SnO₂, tais como os parâmetros de rede e volume de célula unitária. Na Figura 1(b) é possível observar que a curva residual ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Cal}}$), que representa a diferença entre o perfil do padrão de raios-X observado experimentalmente (Y_{Obs}) e perfil calculado teoricamente (Y_{Calc}), mostra pequenas variações, próximas a zero na escala de intensidade, confirmando a qualidade do refinamento. Além disso, a qualidade do refinamento também foi corroborada pelos baixos valores dos parâmetros estatísticos ($R_{\text{wp}} = 10,1\%$, $R_p = 7,7\%$ e $\chi^2 = 1,12$). Os parâmetros de rede ($a=b = 4,7752(2)$ Å e $c= 3,2157(7)$ Å) e o volume de célula unitária ($V=73,3283(2)$ Å³)

obtidos para o SnO₂ confirmam a formação da estrutura tetragonal do tipo rutilo, sem presença de fase secundária. Estes valores estão de acordo com a ficha ICSD Nº 39175 ($a=b=4,7421(3)$ Å, $c= 3,1901(3)$ Å e $V= 71,74$ Å³) (Seki *et al.*, 1984).

O resultado obtido a partir do refinamento de Rietveld foi inserido no software *Visualisation for Electronic Structural Analysis* (VESTA) para obtenção da representação esquemática da estrutura cristalina do SnO₂ (Figura 2). Como observado, na estrutura tetragonal do tipo rutilo, cada átomo de estanho (Sn) está no centro de um octaedro formado por seis oxigênios (O), enquanto cada átomo de O está rodeado por três átomos de Sn. A distância de ligação Sn-O no octaedro foi de 2,063 Å nas ligações equatoriais e 2,083 Å nas ligações axiais,

como representado na Figura 2. Os valores observados são levemente maiores que a distância de ligação para a ficha ICSD Nº 39175 (Seki *et al.*,

1984): 2,051 (ligações equatoriais) e 2,059 (ligações axiais), podendo ser um indicativo da presença de distorções estruturais na amostra de SnO_2 .

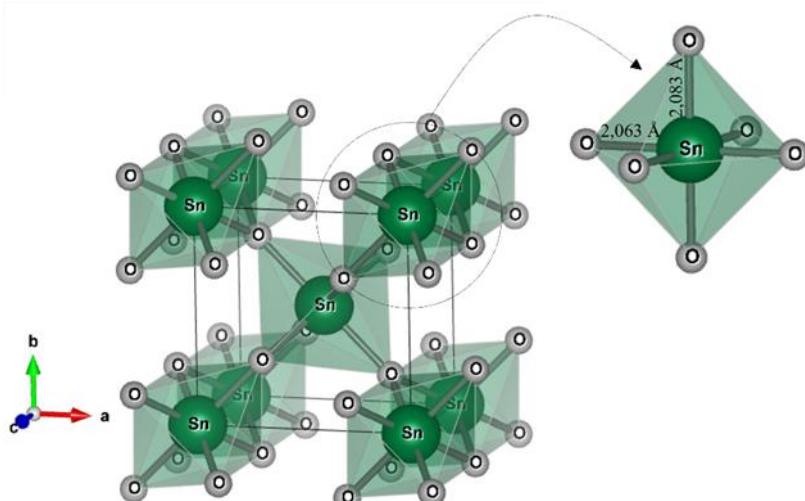


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura cristalina, ilustrando os octaedros e as distâncias de ligação, obtida a partir do refinamento de Rietveld do SnO_2 . As esferas verdes e cinzas representam os átomos de estanho (Sn) e oxigênio (O), respectivamente.

A amostra de SnO_2 foi caracterizada por FTIR (Figura 3(a)) para analisar os grupos presentes no semicondutor e verificar a ocorrência de impurezas ou a formação de subprodutos decorrentes da síntese. Foi possível observar uma banda larga centrada em 624 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento assimétrico da ligação Sn-O. Essa banda apresenta um ombro, indicado pela seta no espectro

(Figura 3(a)), que é decorrente de vibrações de estiramento simétrico da ligação Sn-O, que geralmente é observado em $\sim 520 \text{ nm}$ (Jarvin *et al.*, 2022; Amutha, 2022). Portanto, a presença dessas bandas indica a formação do SnO_2 . Além disso, não foram observadas outras bandas no espectro, indicando a pureza da amostra.

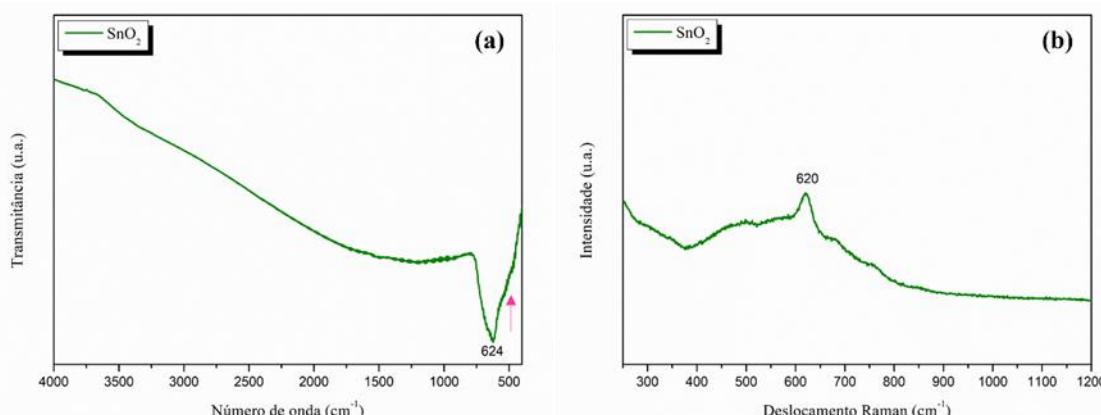


Figura 3 – Espectros de (a) FTIR e (b) micro-Raman para o SnO_2 .

A espectroscopia de micro-Raman foi empregada para complementar os resultados obtidos por FTIR (Figura 3(b)). A amostra apresentou um espetro pouco resolvido, com a presença de bandas largas e pouco intensas, um indicativo de que a amostra apresenta alto grau de defeitos estruturais. Na Figura 3(b), foi observada uma banda larga principal no intervalo de 400 a 800 cm^{-1} , apresen-

tando um máximo em 621 cm^{-1} , atribuído ao estiramento assimétrico das ligações Sn-O. As bandas de menor intensidade, observadas em ~ 760 e $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$, também são características da estrutura rutilo, como já observado em trabalhos prévios (Korjenic; Raja, 2019; Roy *et al.*, 2018).

A amostra também foi caracterizada opticamente por UV-vis DRS (Figura 4(a)). Pode-se ob-

servar uma forte absorção entre 370-400 nm, na região do ultravioleta, próximo da região visível do

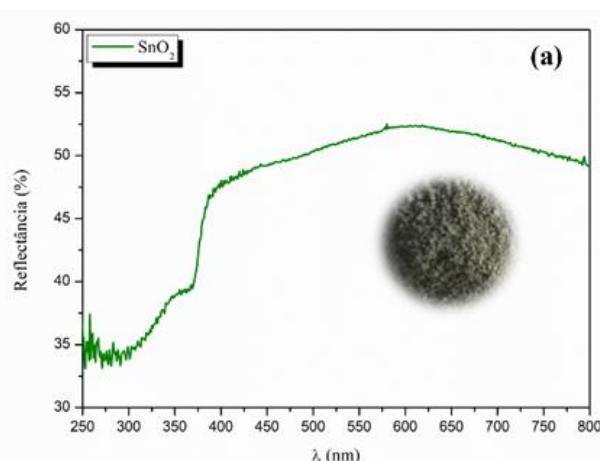


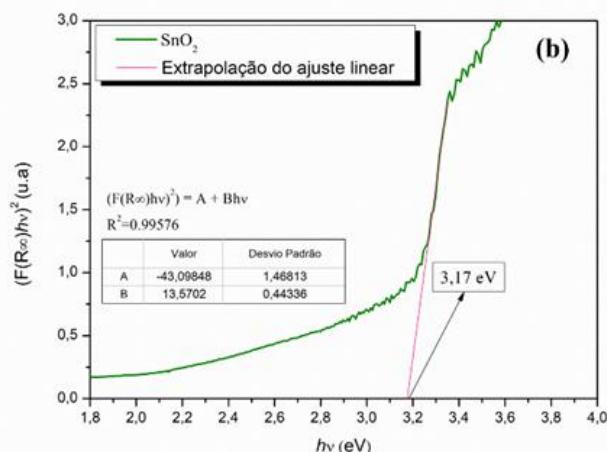
Figura 4 – (a) Espectro de UV-vis DRS e (b) Equação de Tauc para o SnO₂.

A partir dos resultados obtidos foi possível calcular a E_{gap} via o método de Tauc (Wood e Tauc, 1972), de acordo com a seguinte equação: $(hv\alpha)^{1/n} = A(hv - E_{gap})$, onde h é a constante de Planck, v é a frequência vibracional, α é o coeficiente de absorção, A é uma constante de proporcionalidade e n é o tipo de transição presente na amostra, sendo que o SnO₂ é um semicondutor com transição direta permitida ($n = \frac{1}{2}$) (Guan *et al.*, 2019). O espectro de reflectância foi então convertido a função de Kubelka–Munk (Yang *et al.*, 2019; Landi Jr *et al.*, 2022), que é proporcional ao coeficiente de absorção. Portanto α na equação de Tauc foi substituída por $(F(R\infty))$, obtendo-se a seguinte equação: $(hvF(R\infty))^2 = A(hv - E_{gap})$. Assim, a E_{gap} foi obtida pela extração da região linear no gráfico de $(hvF(R\infty))^2$ versus hv , até a intersecção do eixo horizontal (Figura 4(b)). Como pode-se observar, foi encontrado um valor de 3,17 eV, que é significativamente menor que o valor de E_{gap} normalmente reportado na literatura para o SnO₂ (~3,6 eV) (Uddin; Hoque; Bhoumick, 2020).

O valor de *band gap* reduzido está de acordo com o resultado obtido pela espectroscopia micro-Raman e refinamento de Rietveld, que indicou a formação de um material altamente desordenado. Portanto, os defeitos estruturais foram um ponto crucial para a geração de níveis intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, que consequentemente influenciou diretamente na E_{gap} do SnO₂.

Nos últimos anos, vários estudos tem se dedicado ao controle de síntese, composição e morfologia de semicondutores a fim de obter valores de *band gap* reduzidos para o SnO₂ (Karmaoui *et al.*,

espectro eletromagnético. A imagem digital inserida na Figura 4(a) mostra a coloração acinzentada do SnO₂, obtido após a calcinação.



2018; Guan, 2019; Ren *et al.*, 2022). Karmaoui *et al.* (2018) sintetizam nanopartículas de SnO₂ pelo método sol-gel não hidrolítico, com posterior tratamento solvotérmico entre 160 a 260 °C por 3 dias, obtendo-se diferentes valores de *band gap*. A síntese com processamento solvotérmico à 160 °C, resultou em nanopartículas de apenas 10,2 nm e um *band gap* de 3,12 eV. De forma semelhante, Guan *et al.*, sintetizou nanopartículas de SnO₂ com diâmetro entre 10 – 20 nm pelo método solvotérmico a 180 °C por 24 h, seguido por calcinação a 550 °C por 2h. Na síntese, foi adicionado hexametilenotetamina, a fim de incorporar átomos de N na estrutura do SnO₂, que resultou em um *band gap* de 3,1 eV. Portanto, nestes relatos observa-se que apesar da redução significativa no valor de *band gap*, foram necessários longos períodos de processamento, além da utilização de outros solventes em substituição a água, podendo gerar mais resíduos. Enquanto isso, na presente pesquisa, foi utilizado um método simples de coprecipitação a temperatura ambiente com água como solvente, seguido por calcinação a 350 °C por 2 h, que também resultou na obtenção de nanopartículas com *band gap* reduzido, mostrando a eficiência dos parâmetros de síntese utilizado.

O tamanho e a forma das partículas foram avaliados por MEV. Na micrografia (Figura 5(a)) foi possível observar a formação de nanopartículas com alto grau de aglomeração, juntamente com estruturas semelhantes a microbastões. A tendência das nanopartículas em aglomerar é típico do SnO₂ obtido por métodos em fase líquida (Kar *et al.*, 2019; Guan *et al.*, 2019).

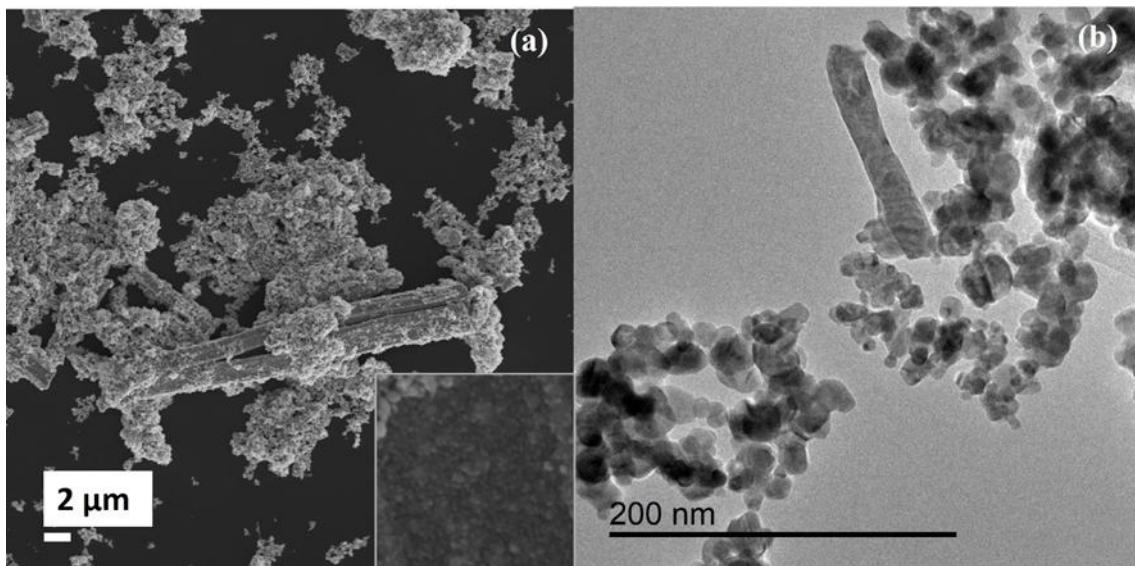


Figura 5 – Imagens de (a) de MEV e de (b) TEM para o SnO₂.

Ao se observar a superfície dos microbastões na Figura 5(a), é possível supor que eles são formados pela interconexão de nanopartículas ao longo de uma direção (imagem inserida na Figura 5(a)). Adicionalmente, para um melhor detalhamento da morfologia, o SnO₂ foi investigado por MET (Fig. 6(b)). Nesta micrografia é possível confirmar que a amostra é composta por nanopartículas esféricas irregulares, com tamanho médio de aproximadamente 25 nm. Assim, pode-se inferir que o processo de calcinação favoreceu a aglomeração das nanopartículas do SnO₂, de forma irreversível, resultando nos microbastões.

CONCLUSÕES

Nanopartículas de SnO₂ foram obtidas com sucesso por um método simples de coprecipitação seguido por posterior calcinação, resultando em material sem formação de fase secundária ou impurezas, como observado pelas técnicas de DRX, refinamento de Rietveld e FTIR. A espectroscopia de micro-Raman, que é uma técnica importante para investigação de defeitos estruturais, indicou que o SnO₂ obtido neste estudo é altamente desordenado. Esta informação foi corroborada pela obtenção de um valor de *band gap* de 3,17 eV. Também foi observado que o SnO₂ é composto por nanopartículas de aproximadamente 25 nm. Portanto, conclui-se que o método de síntese e o tamanho de partícula são decisivos na modulação das propriedades ópticas dos materiais, em especial o valor de E_{gap}.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Tocantins (UFT) pelo apoio financeiro e ao Centro

de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aliahmad, M.; Dehbashi, M. Ni-doped SnO₂ Nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. *Iranica Journal of Energy & Environment*, v. 4, n. 1, p. 49-52, 2013.
<https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2013.04.01.08>
- Amutha, A. Structural and FTIR studies of pure and zinc doped SnO₂ nanoparticles. *Advances in Materials Science and Engineering: An International Journal (MSEJ)*, v. 9, n. 1/2/3, p. 1-8, 2022.
<https://doi.org/10.5121/msej.2022.9301>
- Callister Jr, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 844p. 2012.
- Du, B.; He, K.; Tian, G.; Chea, X.; Song, L. Robust electron transport layer of SnO₂ for efficient perovskite solar cells: recent advances and perspectives. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 11, p. 13625-13646, 2023.
<https://doi.org/10.1039/D3TC02445H>
- Guan, X.; Wang, Y.; Luo, P.; Yu, Y.; Chen, D.; Li, X. Incorporating N atoms into SnO₂ nanostructure as an approach to enhance gas sensing property for acetone. *Nanomaterials*, v. 9, n. 445, p. 1-18, 2019.
<https://doi.org/10.3390/nano9030445>
- Jarvin, M.; Inbanathan, S. S. R.; Rosaline, D. R.; Prabha, A. J.; Dhas, S. M. B. A study of the structural, morphological, and optical properties of shock treated SnO₂ nanoparticles: removal of victoria blue dye. *Heliyon*, v. 8, n. 6, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09653>
- Kar, A.; Olszowka, J.; Sain, S.; Sloman, S. R. I.; Montes, O.; Fernandez, A.; Pradhan, S. K.; Wheatley, A. E. Morphological effects on the photocatalytic properties of SnO₂ nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 810, p. 151718, 2019.

- Karmaoui, M.; Jorge, A. B.; McMillan, P. F.; Aliev, A. E.; Pullar, R. C.; Labrincha, J. A.; Tobaldi, D. M. One-step synthesis, structure, and *band gap* properties of SnO₂ nanoparticles made by a low temperature nonaqueous sol-gel technique. *ACS Omega*, v. 3, n. 10, p. 13227-13238, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02122>
- Korjenic, A.; Raja, K. S. Electrochemical stability of fluorine doped tin oxide (FTO) coating at different pH conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 166, n. 6, p. C169-C184, 2019. <https://doi.org/10.1149/2.0421906jes>
- Kumar, V.; Singh, K.; Kumar, A.; Kumar, M.; Singh, K.; Vij, A.; Thakur, A. Effect of solvent on crystallographic, morphological and optical properties of SnO₂ nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, v. 85, p. 202-208, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.09.020>
- Kumari, K.; Ahmaruzzaman, M. SnO₂ quantum dots (QDs): synthesis and potential applications in energy storage and environmental remediation. *Materials Research Bulletin*, v. 168, p. 112446, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112446>
- Landi Jr, S.; Segundo, I. R.; Freitas, E.; Vasilevskiy, M.; Carneiro, J.; Tavares, C. J. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the *band gap* energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, v. 341, p. 114573, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>
- Peng, L.; Zheng, R. R.; Feng, D. W.; Yu, H.; Dong, X. T. Synthesis of eco-friendly porous g-C₃N₄/SiO₂/SnO₂ composite with excellent visible-light responsive photocatalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 2, p. 4275-4285, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.07.009>
- Qutub, N.; Singh, P.; Sabir, S.; Sagadevan, S.; Oh, W.-C. Enhanced photocatalytic degradation of acid blue dye using CdS/TiO₂ nanocomposite. *Scientific Reports*, v. 12, n. 1, p. 5759, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09479-0>.
- Ren, W.; Yang, J.; Zhang, J.; Li, W.; Sun, C.; Zhao, H.; Wen, Y.; Sha, O.; Liang, B. Recent progress in SnO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts: synthesis, modification, and application. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 906, p. 164372, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164372>
- Roy, S.; Joshi, A. G.; Chatterjee, S.; Ghosh, A. K. Local symmetry breaking in SnO₂ nanocrystals with cobalt doping and its effect on optical properties. *Nanoscale*, v. 10, n. 22, p. 10664-10682, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7NR07427A>
- Sanakousar, F. M.; Vidyasagar, C. C.; Jiménez-Pérez, V. M.; Prakash, K. Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 140, p. 106390, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106390>
- Santos, R. K.; Martins, T. A.; Silva, G. N.; Conceição, M. V. S.; Nogueira, I. C.; Longo, E.; Botelho, G. Ag₃PO₄/NiO composites with enhanced photocatalytic activity under visible light. *ACS Omega*, v. 5, n. 34, p. 21651-21661, 2020. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c02456>
- Seki, H.; Ishizawa, N.; Mizutani, N.; Kato, M. High-temperature structures of the rutile-type oxides, TiO₂ and SnO₂. *The Ceramic Society of Japan*. v. 92, n. 4, p. 219, 1984. https://doi.org/10.2109/jcersj1950.92.1064_219
- Wood, D. L.; Tauc, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>
- Yang, M.; Xu, W.; Li, J.; Zhou, Z.; Lu, Y. A modified version of BRDF model based on Kubelka-Munk theory for coating materials. *Optik*, v. 193, p. 162982, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.162982>