**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Filmes finos de SnO_2 via processo sol-gel: influência de alguns parâmetros na deposição e da dopagem com Sb.

VIVIANY GERALDO

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Vicente de
Andrade Scalvi

OK

USP/IFSC/SBI

8-2-001416

**São Carlos
2001**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - CEP 13560-970 - São Carlos-SP - Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
VIVIANY GERALDO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/10/2001.

COMISSÃO JULGADORA:

h h h

Prof. Dr. **LUÍS VICENTE DE ANDRADE SCALVI** (Orientador e Presidente) - UNESP / Bauru

PHernandes

Prof. Dr. **ANTONIO CARLOS HERNANDES** - IFSC / USP

hath

Prof. Dr. **IVO ALEXANDRE HUMMELGEN** - UFPR

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi, pela orientação deste trabalho e principalmente pela compreensão, amizade e confiança depositada.
- Ao Prof. Dr. Celso Vallentim Santilli pela colaboração na elaboração das soluções e amostras estudadas.
- A Prof^a. Dr^a Margarida J. Saeki pela ajuda na preparação das amostras e boa vontade em dividir seus conhecimentos com sugestões e discussões e, principalmente pela atenção dedicada.
- A Prof^a. Dr^a Lígia de Oliveira Ruggeiro pela amizade e empréstimo de equipamentos.
- As secretárias Érica Signini e Wladerez Caiado pela atenção fornecida em todas as ocasiões necessárias.
- As instituições CNPq, FAPESP e PRONEX pela ajuda financeira.
- Aos amigos pela paciência, dedicação e apoio em todos os momentos. E de forma especial, agradeço ao Evandro Augusto de Moraes pela ajuda e incentivo em momentos “complicados” e, acima de tudo, por sua dedicação e carinho. Agradeço a todos meus familiares principalmente, minha avó Nilda, minha avó Edith, minha mãe Maria Aparecida, minha irmã Gisleine, meu irmão Wellington e minha sobrinha Giovanna, que sempre acreditaram em mim.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
INTRODUÇÃO	1
 I –CONSIDERAÇÕES SOBRE SnO ₂ CRESCIDO VIA SOL - GEL.....	 4
 I.1 – O Material SnO ₂	 4
I.2 - Processo Sol- Gel.....	8
I.3-Métodos de Deposição de Filmes Finos por Sol-Gel.....	11
I.4 – Técnica de Molhamento (“ Dip-Coating”).....	12
I.5 – Filmes Finos de SnO ₂ não dopados e dopados com Sb.....	15
I.6 – Aplicações.....	17
 II – A ADSORÇÃO DE OXIGÊNIO EM FILMES FINOS DE SnO ₂	 21

II.1–Efeitos da adsorção de oxigênio	
na condutividade dos filmes.....	21
II.2- Modelo para o cálculo da condutividade	
para filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$	27
III – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	33
III.1 – Preparação das Suspensões Coloidais.....	33
III.2 - Preparação dos Substratos.....	34
III.3- Preparação dos Filmes Finos.....	35
III.3.1 – Procedimento I.....	37
III.3.2 – Procedimento II.....	39
III.3.3 – Procedimento III.....	39
III.3.4 – Procedimento IV.....	41
IV – PRINCÍPIOS TEÓRICOS E	
EXPERIMENTAIS DAS MEDIDAS.....	45
IV.1 – Técnicas de caracterização estrutural.....	45
IV.1.1 – Reflexão Especular de Raios-X :.....	48
IV.1.2 – Caracterização por RERX:.....	52
IV.2 – Técnicas de caracterização ótica:.....	53
IV.2.1 – Absorção e Transmissão.....	53
IV.2.2 – Caracterização por Absorção e Transmissão	57

IV.3 – Técnicas de caracterização elétrica.....	58
IV.3.1 – Caracterização elétrica	58
V – Resultados :.....	61
V.1 – Propriedades Óticas:.....	61
V.1.1 – Análises Óticas nas regiões UV-Vis :.....	62
V.1.2 – Análises Óticas na região do infravermelho (iv):.....	67
V.2 – Propriedades Estruturais:.....	74
V.2.1 – Análises de XRD:.....	74
V.2.2 – Análises de RERX e MEV.....:	80
V.2.3 – Análises de EDS :.....	90
V.3 – Propriedades Elétricas :.....	92
V.3.1 Efeito da dopagem com Sb na condutividade dos filmes.....	100
V.3.2 – Considerações sobre os principais mecanismos de espalhamento eletrônico.....	102
CONCLUSÕES GERAIS	106
ANEXO A	109
PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	113

PRODUÇÃO CIENTÍFICA	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Representação da cela unitária de SnO_2	5
Figura 2 : Esquematização da superfície estequiométrica de SnO_2 (110).....	7
Figura 3 : Alguns passos dos mecanismos de agregação das partículas coloidais, durante o processo sol-gel.....	10
Figura 4 : Técnicas de Deposição de Filmes Finos por Sol-gel.....	11
Figura 5 : As cinco fases da técnica de dip-coating na formação de filmes finos.....	13
Figura 6 : Modelo esquemático da barreira de potencial no contorno de grão de SnO_2 , em ar ou em presença de um gás combustível.....	25
Figura 7 : Esquematização dos Cristalitos de SnO_2	27
Figura 8 : Esquematização do aparelho de dip-coating.....	36
Figura 9: Diagrama esquemático do Procedimento I adotado na formação de cada camada de filmes finos via SGDP.....	37
Figura10: Foto da superfície de uma amostra preparada pelo procedimento I, feita por Microscópio Ótico.....	38
Figura 11: Representação esquemática do Procedimento III adotado na formação de cada camada de filme finos via sol-gel	40
Figura 12: Foto da superfície de uma amostra preparada pelo procedimento III feita por Microscópio Ótico.....	41
Figura 13: Representação do diagrama esquemático do Procedimento IV adotado na formação de cada camada de filmes finos via SGDP.....	42
Figura 14: Foto da superfície de uma amostra preparada pelo procedimento IV, feita por Microscópio Ótico	43
Figura 15: Fotos Ilustrativas de amostras dos três diferentes métodos de preparação estudados	44
Figura 16: Representação da técnica de RERX.....	48
Figura 17 : Fenômeno de Reflexão Especular de Raios-X.....	50

Figura 18 : Representação esquemática do decréscimo da intensidade de radiação (absorção).....	53
Figura 19 : Modelo de absorção da luz por um filme fino.....	54
Figura 20 : Geometria dos contatos evaporados nas amostras.....	59
Figura 21 : Foto ilustrando os equipamentos usados nas medidas elétricas.....	60
Figura 22 : Transmitância em função do comprimento de onda – PI.....	62
Figura 23 : Transmitância em função do comprimento de onda – PIV.....	63
Figura 24 : Absorbância em função de λ (200-700 nm) – PI.....	65
Figura 25 : Absorbância em função de λ (200-900 nm) – PIV.....	65
Figura 26 : Um exemplo da determinação do bandgap indireto.....	67
Figura 27 : Transmitância em função de λ (1800-5400 nm) – PI.....	68
Figura 28 : Transmitância em função de λ (2400-5400 nm) – PIV.....	68
Figura 29 : Espectro calculado de Absorbância no iV para filmes dopados - PI.....	70
Figura 30 : Espectro calculado de Absorbância no iV para filmes dopados - PIV.....	71
Figura 31 : Reflexão no iV para filmes finos crescidos por PIV.....	72
Figura 32 : Medidas de XRD para filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ feitos por PI.....	75
Figura 33 : Importância do tratamento térmico na cristalinidade dos filmes.....	77
Figura 34 : Medidas de XRD para filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ feitos por PIV.....	79
Figura 35 : Curvas de RERX obtidas para amostras produzidas por PI.....	82
Figura 36 : Curvas de RERX obtidas para amostras produzidas por PIV.....	84
Figura 37 : Micrografias referentes às análises de MEV para filme crescido por PI.....	87
Figura 38 : Micrografias referentes às análises de MEV para filme crescido por PIV.....	88
Figura 39 : Resultados de EDS para amostra de $\text{SnO}_2\text{:1,5\%Sb}$	91
Figura 40 : Resultados de EDS para amostra de $\text{SnO}_2\text{:4,0\%Sb}$	91

Figura 41 : Voltagem X Corrente em relação ao tratamento térmico dos contatos.....	93
Figura 42 : Esquematização das diferentes posições das amostras usadas consideradas nas medidas elétricas.....	95
Figura 43 : Influência da dopagem com Sb na condutividade de SnO_2	100
Figura 44 : Aplicação do modelo para a condutividade dos filmes finos de SnO_2	103
Figura 45 : Comparação entre valores experimentais de resistividade (ρ_{exp}) e os obtidos devido as contribuições de contorno de grão ($\rho_{\text{grão}}$) e “bulk” (ρ_{bulk}).....	103
Figura 46 : Fator de Mérito em função do comprimento de onda.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela I : <i>Valores de d, (hkl) e desvios relativos para análises de XRD em filmes feitos por PI.....</i>	76
Tabela II : <i>Valores de d, (hkl) e desvios relativos para análises de XRD em filmes feitos por PIV.....</i>	80
Tabela III : <i>Espessura, Rugosidade e Densidade Aparente para filmes feitos por PI.....</i>	83
Tabela IV : <i>Espessura, Rugosidade e Densidade Aparente para filmes feitos por PIV.....</i>	85
Tabela V : <i>Análises das condições atmosféricas de tratamento térmico na condutividade dos filmes elaborados por PI.....</i>	95
Tabela VI : <i>Análises das condições atmosféricas de tratamento térmico na condutividade dos filmes elaborados por PII e PIII.....</i>	97
Tabela VII : <i>Análises das condições atmosféricas de tratamento térmico na condutividade dos filmes elaborados por PIV.....</i>	99
Tabela VIII : <i>Valores de Transmitância (T) e Fator de mérito (ϕ).....</i>	111

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CVD – Deposição à Vapor Químico

RPM – Rotação por Minuto

SGDC – Sol-Gel Dip-Coating

UV - Ultravioleta

vis – Visível

IV – Infravermelho

PI – Procedimento I

PII – Procedimento II

PIII – Procedimento III

PIV – Procedimento IV

XRD – Difração de Raios-X (*“X-Ray Diffraction”*)

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva (*“Energy Dispersion Spectroscopy”*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

RERX – Reflexão Especular de Raios-X

RESUMO

Dióxido de estanho (SnO_2) tem sido amplamente estudado devido às suas propriedades óticas e elétricas. Neste trabalho é investigada a preparação de filmes finos de SnO_2 pela técnica sol-gel, usando diferentes procedimentos para a deposição das camadas. Além disso são incorporados aos filmes diferentes concentrações de dopante Sb, de modo a constituir um semicondutor do tipo-n. São apresentados resultados de absorção, transmissão e reflexão para uma ampla faixa de comprimentos de onda ($0,2 \mu\text{m} - 6,0 \mu\text{m}$). Observa-se um aumento da absorção e reflexão no infravermelho com o aumento da concentração de dopantes, o que pode ser explicado pela teoria de Drude. Análises estruturais, são feitas por técnicas tais como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e reflexão especular de raios-X, confirmando a estrutura da cassiterita e a espessura prevista para os filmes. O comportamento elétrico é verificado em função da presença de ar na câmara de tratamento térmico pós-deposição. É apresentado também um modelamento simples para explicar a alta resistividade dos filmes com base no espalhamento de elétrons no contorno de grão.

ABSTRACT

Tin dioxide (SnO_2) has been widely studied due to its optical and electrical properties. In this work, preparation of SnO_2 thin films through sol-gel technique is investigated, using distinct procedures for layer deposition. Besides, several Sb doping concentration are incorporated into the film, in order to get a n-type semiconductor. Results of absorption, transmission and reflection are presented for an wide wavelength range ($0,2 \mu\text{m} - 6,0 \mu\text{m}$). It is observed that an increase in the doping concentration increases absorption and reflection in the infrared range, which can be explained by Drude's theory. Structure analysis are carried out by techniques such as X-Ray diffraction, Scanning Electronic Microscopy and X-Ray Reflectometry, confirming cassiterite structure and the predicted film thickness. Electrical behavior is verified as function of air in the annealing chamber. It is also presented a simple modeling to explain the high resistivity of the films, based on electron scattering at grain boundary.

INTRODUÇÃO :

Filmes de vários óxidos metálicos tais como, óxido de zinco (ZnO), óxido de índio (In_2O_3), óxido de cádmio (CdO), óxido de estanho (SnO_2) e outros, tem sido extensivamente estudados devido ao crescente interesse por dispositivos à base de condutores transparentes. Numa tentativa de atender às necessidades tecnológicas, atualmente têm surgido novos métodos de preparação destes materiais, conjuntamente à busca de melhor compreensão de suas propriedades.

Neste contexto, dióxido de estanho é um semicondutor óxido com diversas aplicações tecnológicas. Por outro lado, há uma série de fenômenos físicos neste material, particularmente relacionados às suas propriedades óticas e de transporte elétrico, que permanecem em aberto e carecem de investigação. À princípio, SnO_2 é um semicondutor tipo-n, com gap de energia largo (cerca de 3,5 eV); sendo que suas propriedades elétricas dependem do desvio da composição estequiométrica e de características estruturais, tais como átomos intersticiais de estanho. Quando produzidos na forma de filmes finos são caracterizados por uma alta transmissão ótica (80-90%)^[1] e uma boa condutividade.

Devido às suas propriedades elétricas, óticas e estruturais, filmes finos deste material têm sido amplamente utilizados em dispositivos óptico-eletrônicos^[2], sensores de gás^[3-5], e coletores solares^[6-7] entre outros. A preparação destes filmes e

o estudo de suas características estruturais e eletro-ópticas, se justificam à medida que se tornam mais sofisticados os dispositivos baseados em condutores transparentes. A produção destes materiais tem sido promovida por vários grupos e diversos métodos, numa tentativa de aprimorar o conhecimento científico sobre estes filmes e dar continuidade ao desenvolvimento tecnológico abrangendo os mesmos.

Neste trabalho de Mestrado, visando uma maneira de contribuir para a análise dos fenômenos físicos envolvidos nestes materiais, foram investigados e comparados alguns procedimentos de preparação para filmes finos de SnO_2 não dopados e dopados com antimônio (Sb), via sol-gel. Como também, foram estudados os efeitos da dopagem sobre as caracterizações dos filmes.

Inicialmente, a presença do antimônio propicia um aumento na condutividade do tipo-n, pois Sb entra na rede em substituição à átomos de Sn, ou seja, há uma troca de Sn^{+4} por Sb^{+5} [8]. Contudo, filmes finos de SnO_2 fabricados por sol-gel são materiais policristalinos com grãos pequenos, e em trabalhos anteriores^[9-10], verificou-se que a condutividade dos filmes está altamente relacionada à adsorção de oxigênio no contorno do grão. A existência de uma grande quantidade de grãos e a captura de elétrons pelos átomos de oxigênio adsorvidos no contorno de grão, coloca em dúvida o real papel das impurezas nas propriedades elétricas dos filmes.

Em síntese, a parte inicial desta dissertação (capítulo 1), apresenta uma breve revisão da literatura recente sobre SnO_2 crescido pelo processo sol-gel. O capítulo 2, traz alguns dos aspectos fundamentais para a compreensão das propriedades elétricas dos filmes; dando ênfase ao estudo dos efeitos do espalhamento no contorno de grão e, de espécies adsorvidas, tais como átomos de oxigênio, na condutividade do tipo-n. Uma descrição detalhada dos diferentes procedimentos utilizados na preparação dos filmes, é visto no capítulo 3. Dando continuidade a metodologia adotada, o capítulo 4

apresenta alguns princípios teóricos e experimentais das técnicas de caracterização empregadas; bem como, informações sobre os equipamentos usados para as caracterizações estruturais, óticas e elétricas das amostras. Os resultados obtidos com estas medidas, são discutidos e mostrados no capítulo 5. Finalizando esta dissertação, são mostradas as principais conclusões das investigações propostas para este trabalho, e ainda, é discutida uma proposta de continuidade.

De modo geral este trabalho é fruto de uma colaboração conjunta entre alguns grupos de pesquisadores. Assim, é fundamental que citemos alguns desses nomes. O grupo do Prof. Dr.^o Celso Vallentim Santilli do Instituto de Química de Araraquara – UNESP, contribuiu entre outras coisas, com a preparação das soluções coloidais usadas, deposição dos filmes pelo procedimento I (descrito detalhadamente no capítulo 3), como também com a realização das medidas de reflexão especular de raios-x, as quais revelam características estruturais das amostras.

O grupo da Prof.^a Dr.^a Margarida J. Saeki do Dep. de Química da Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru teve participação direta na produção dos filmes pelos procedimentos II, III e IV (ambos descritos no capítulo 3), e ainda na caracterização ótica dos filmes, principalmente na região do infravermelho (com medidas de transmissão, e reflexão). Já nas regiões do ultravioleta e visível (com medidas de absorção e transmissão), esta caracterização foi feita no equipamento da Prof.^a Dr.^a Lígia de Oliveira Ruggeiro; sendo que esta cedeu ainda a evaporadora para a evaporação dos eletrodos (contatos de Índio) usados em medidas elétricas.

De forma geral, foi feito um estudo amplo sobre filmes finos de SnO_2 depositados via sol-gel. Espero que isso contribua para compreensão das propriedades físicas deste material, cuja aplicação tecnológica é crescente.

I – CONSIDERAÇÕES SOBRE SnO_2 CRESCIDO VIA SOL-GEL

I.1 – O Material SnO_2

Dióxido de estanho (SnO_2) é um óxido com características semicondutoras, formado pela combinação de estanho (Sn^{+4}) com o oxigênio (O^{2-}). Estanho metálico é extremamente estável sobre condições ambientais, entretanto quando aquecido à altas temperaturas, em ar ou em uma atmosfera de oxigênio, reage com o mesmo produzindo SnO_2 [11]. Esta reação pode ser escrita de forma simplificada como mostra a equação (1). De forma semelhante, estanho aquecido com vapor de água, reage com moléculas de água (H_2O) para formar SnO_2 e hidrogênio, como indica a equação (2).

Com a aparência de um sólido cristalino, o dióxido de estanho se apresenta nas cores branca ou cinza, seu ponto de fusão é 1930°C e sua densidade é de aproximadamente $6,994\text{ g.cm}^{-3}$ [11]. Cristais de SnO_2 , possuem um sistema cristalino tetragonal e uma estrutura do tipo rutilo [12]. Esta estrutura é também chamada de cassiterita [13]. O poliedro que descreve esta estrutura ou sua cela unitária, está esquematizada na Figura 1; ela contém seis átomos, sendo dois de estanho e quatro de oxigênio. De acordo com Baur apud Martins et al* , os parâmetros de rede da cela unitária (Fig.1) são $a = b = 4,737 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 3,185 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Figura 1 : Representação da cela unitária de SnO_2 . As esferas menores (azuis) representam átomos de estanho, enquanto que as maiores (vermelhas) os de oxigênio. A figura mostra ainda uma representação da rede na direção c .

* Baur W.H. , *Acta Crystallogr.* **2** (1956) 515 apud Marins J.B.L. et al, *Journal of Molecular Structure* **33** (1995) 167 -174

As propriedades das superfícies óxidas podem variar de maneira significativa em relação à concentração de defeitos presentes, tais como vacâncias de ânions ou cátions intersticiais. Um cristal de SnO_2 , por exemplo é, em sua forma ideal, um material isolante; contudo, devido à presença de vacâncias de oxigênio torna-se, naturalmente um semiconductor tipo-n^[14].

Dióxido de estanho é um material que pode ser usado em aplicações de diversos dispositivos, tais como sensores de gás. Neste caso, a ação do sensor depende de reações de oxidação e redução das moléculas do gás com a superfície do óxido. A necessidade tecnológica, além de interesses fundamentados na ocorrência e natureza de estados de defeitos extrínsecos e intrínsecos presentes nestas superfícies, tem motivado a realização de diversos trabalhos reportados na literatura^[14-20], os quais trazem uma investigação detalhada da superfície estequiométrica de SnO_2 na direção [110]. Uma ilustração da superfície estequiométrica de $\text{SnO}_2(110)$ pode ser vista na Figura 2. O funcionamento dos sensores de gás, bem como algumas das inúmeras aplicações de SnO_2 , será vista ainda neste capítulo no item I.6.

Em amostras de SnO_2 policristalinas, a superfície mostrada na Fig.2 é a face cristalina predominante. A superfície estequiométrica de $\text{SnO}_2(110)$ é considerada uma superfície quase perfeita (ideal), sendo energeticamente mais estável, além de apresentar uma neutralidade de carga total, o que acarreta a formação de uma estrutura não polar^[18,19].

Segundo Cox et al^[20], quando a estrutura de dióxido de estanho é posicionada na direção [110], o cristal é visto como sendo um composto formado de “unidades” de carga, cada qual contendo três planos atômicos. O arranjo dos três planos nas “unidades” é dado pela distribuição de $[(\text{O}^{-2}) (2\text{Sn}^{+4} + 2\text{O}^{-2}) (\text{O}^{-2})]$ por “unidade” de cela (110). Logo, a carga de cada plano pode ser sintetizada da seguinte forma $[(-2)$

(+4) (-2)], o que resulta em uma superfície apolar, com carga total da rede nula (neutra). A superfície estequiométrica SnO_2 (110) tem sido um sistema de estudo interessante para a identificação e caracterização de vacâncias de oxigênio.

Figura 2 : Esquematização da superfície estequiométrica de SnO_2 (110). As esferas pequenas representam os cátions de Sn^{+4} , enquanto que as maiores, os ânions de O^{2-} . Todos os cátions de estanho visíveis estão situados na segunda camada atômica. Esferas sombreadas, simbolizam ânions de oxigênio mais distantes da superfície, dando um aspecto de profundidade. Tem-se ainda algumas vacâncias de oxigênio esquematizadas na última camada atômica, com a finalidade de tornar mais clara a visualização das seis coordenadas dos cátions de estanho na segunda camada [adaptada da ref.20].

Em dióxido de estanho agindo como semicondutor tipo-n, a superfície predominante é a superfície reduzida de SnO_2 (110); superfície esta, formada pela remoção de ânions de oxigênio da superfície estequiométrica (vista na Fig.2). Este fenômeno pode ser provocado por aquecimento à temperatura de 800K (cerca de 527°C) e, em síntese representa uma redução no estado de oxidação do estanho de Sn^{+4} para Sn^{+2} . Esta redução, muda a coordenação do cátion de estanho na rede de 6 para 4; o que promove uma aumento na densidade eletrônica do material, tornando as reações com as moléculas de oxigênio mais propícias. Este fato, auxilia na utilização destes materiais em dispositivos sensores de gás^[19,20].

I.2 – Processo Sol-gel

O processo sol-gel é usado para a produção de uma grande variedade de materiais, tais como fibras, pós^[21], xerogéis^[22], aerogéis porosos e filmes finos^[23,24]. Em relação à métodos convencionais como Deposição à Vapor Químico (CVD)^[25-27] e “Sputtering”^[28,29]; o uso desta técnica para deposição de filmes finos apresenta vantagens tais como uma excelente homogeneidade, fácil controle da espessura do filme, controle das microestruturas (tais como tamanho e volume de poros), habilidade para revestir formas grandes e complexas. E apesar de fazer uso de uma matéria-prima não muito barata, é no conjunto, um processo simples e de baixo custo^[30,31].

A transição de um líquido (sol – solução ou suspensão coloidal) para um sólido (gel - di ou multifásico), origina a expressão sol-gel. Esta transição^[32] é basicamente um processo químico utilizado para preparar suspensões coloidais

(partículas dispersas) a partir de soluções de precursores metálicos, tais como solução aquosa de sais inorgânicos ^[33] ou alcóxidos metálicos ^[34] dissolvidos em solventes orgânicos.

Os precursores ou compostos iniciadores, num processo sol-gel típico, são submetidos a uma série de reações de hidrólise e policondensação, simultaneamente; provocando a gelificação da solução. Considerando alcóxidos metálicos como precursores do sol, de fórmula geral $M(OR)_n$, estas reações em presença de água podem ser representadas pelas seguintes equações químicas:

Reação de Hidrólise

Reação de Policondensação

Onde: M é um metal de valência n, por exemplo Sn^{+4} ; e R é um radical alquila tal como CH_3 , C_2H_5 e C_3H_7 .

A cinética de cada uma destas reações^[35], é influenciada por fatores como temperatura, pH, e ainda pela presença de catalisadores ácidos ou básicos, que modificam a forma de crescimento das espécies condensadas. Controlando-se o pH das soluções, é possível se obter partículas dispersas em suspensão, precipitados e redes poliméricas inorgânicas formadoras de gel ^[36].

Durante a transição sol-gel, as mudanças estruturais sofridas, podem ser simplificadas da forma esquematizada na Figura 3. À princípio ^[36], o sistema é constituído de partículas coloidais dispersas – sol (a); estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel (b). Estas regiões crescem atingindo até metade do volume total, deixando o sistema altamente viscoso, e o sol alcança o ponto de gel (c). Seguindo deste ponto, as regiões passam a crescer conjuntamente, ocasionando na formação de uma rede contínua que ocupa todo o volume do sistema (d).

Figura 3 : Alguns passos dos mecanismos de agregação das partículas coloidais, durante o processo sol-gel [adaptada da ref. 36]. O sistema inicialmente é constituído por sóis (a). Estas partículas dispersas se ligam formando cadeias ramificadas e regiões de microgel (b); então, o sistema torna-se mais viscoso com o crescimento conjunto destas regiões e o sol alcança o estado de gel (c). Estas regiões continuam a crescer até atingirmos todo o volume do sistema – géis (d).

I.3 – Métodos de Deposição de Filmes Finos por Sol-gel

Pelo processo sol-gel pode-se produzir filmes finos por várias técnicas de deposição, tais como “Spin-coating” (rotação) ^[37], “Spray-coating” (nebulização) ^[38] e “Dip-coating” (molhamento) ^[39]; cada qual fornecendo filmes com propriedades diferentes. De acordo com Terrier et al^[2], requerimentos sobre estas propriedades, como também razões econômicas dependendo do tipo de aplicação a ser considerada, permitem a escolha da técnica específica de preparação dos filmes. Na Figura 4, estão representados alguns dos principais métodos de deposição de filmes finos que utilizam suspensões coloidais obtidas via sol-gel.

Figura 4 : Técnicas de Deposição de Filmes Finos por Sol-gel^[36].

O uso da técnica de Rotação (spin-coating) ^[3,40,41] é ideal para deposição em substratos planos e de pequenas dimensões. A base de seu funcionamento está em rotacionar um substrato, inicialmente em repouso, recoberto com uma grande quantidade de solução coloidal, com uma certa aceleração de milhares de rotações por minuto (RPM); provocando assim, a ação de uma força centrífuga que elimina o excesso de solução, depositando sobre o substrato apenas uma fina camada do material presente na solução. Esta técnica é também conhecida como Centrifugação, e bastante eficiente na preparação de filmes finos.

O método de Nebulização (spray-coating) é basicamente um processo químico de deposição, no qual finas gotículas da suspensão coloidal do material analisado são impulsionadas em direção a um substrato, sobre o qual são depositadas. Quando o substrato de depósito é aquecido a algumas centenas de graus, este método é chamado de “Spray-pirolise” ^[42]. Um filme contínuo é formado sobre o substrato quente pela decomposição térmica das gotículas do material. É usada para produzir filmes finos ou espessos (10 μm) e com uma vasta variedade de formas.

Nesta dissertação, foi usada a técnica de Molhamento (dip-coating), e será melhor discutida no item I.4. Por dip-coating, um substrato é mergulhado na suspensão de depósito e um filme é formado emergindo-se o substrato da suspensão. É uma técnica de simples manuseio e que permite recobrir substratos de grandes dimensões e formas complexas, além de controlar facilmente a espessura dos filmes.

I.4 – Técnica de Molhamento (“ Dip-Coating”)

A técnica de deposição por molhamento ou dip-coating, empregada neste trabalho, tem sido muito utilizada na elaboração de filmes finos de óxidos

metálicos^[43,44]. Para a formação de uma fina camada do material de depósito, um substrato previamente limpo e sem contaminação é inicialmente imerso numa suspensão coloidal a uma velocidade controlada, e em seguida, retirado à mesma velocidade; normalmente à temperatura ambiente.

Neste movimento de emersão do substrato, a suspensão aderente ao mesmo causa um aumento na área de evaporação, levando de início, à formação de uma camada de gel úmido. Dando continuidade a gelificação ou secagem, uma camada sólida é formada^[45]. Desta forma, o processo de dip-coating pode ser dividido em cinco fases ilustradas na Figura 5.

Figura 5: As cinco fases da técnica de dip-coating na formação de filmes finos [adaptada da ref. 46]. As fases de imersão e emersão do substrato, e a deposição da camada do material ocorrem de forma sequencial; já evaporação e drenagem, são fases simultâneas.

Das cinco fases: imersão, emersão, deposição, evaporação e drenagem; as três primeiras são essencialmente sequenciais, já as duas últimas são simultâneas.

De acordo com Landau e Levich apud Avellaneda*, a espessura dos filmes finos preparados por esta técnica segue a relação obtida entre o equilíbrio da força gravitacional (ρgh) e a força de atrito viscoso ($\eta V/ L$), para líquidos (de espessura L) ideais depositados sobre um substrato com deslocamento vertical :

$$L = K (\eta V / \rho g)^{1/2} \quad (5)$$

Onde:

- ρ é a densidade da solução;
- η é a viscosidade da solução de depósito;
- V é a velocidade de emersão do substrato;
- g é a aceleração da gravidade; e
- K é uma constante de proporcionalidade.

O modelo para o cálculo da espessura descrito acima, é um bom método para se prever o comportamento da espessura do filme líquido, em relação à parâmetros da técnica de molhamento via sol-gel, tais como viscosidade da suspensão e velocidade de emersão. Entretanto, neste modelismo não são consideradas reações de

* Landau, L.D., Levich, V.G. , *Act Physic. Chim.*, URSS, 17 (1942) 42-54 **apud** Avellaneda, A.O.C.; *Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel de Nb₂O₅* – Dissertação de Mestrado-IFSC-USP – 10/02/95.

evaporação e policondensação, que provocam a gelatinização ou gelificação dos filmes finos durante o processo. Assim, estabelecer correlações entre a espessura do filme líquido e do filme seco, envolveria um mecanismo mais complexo.

Vários fatores afetam a espessura dos filmes elaborados por dip-coating (molhamento), tais como:

1. *A viscosidade da solução ou suspensão coloidal*: o aumento da viscosidade é diretamente proporcional ao aumento da espessura, ou seja, soluções mais viscosas formam filmes mais espessos.
2. *A velocidade de emersão do substrato*: a espessura do filme é diretamente proporcional a raiz quadrada da velocidade, assim, quanto maior a velocidade, maior a espessura.
3. *Temperatura e tempo de tratamento térmico*: os filmes formados por esta técnica possuem um grande número de poros e normalmente, são submetidos a tratamentos térmicos para sinterização. A espessura dos filmes decresce com o aumento da temperatura e tempo de tratamento térmico.

I.5 – Filmes Finos de SnO_2 não dopados e dopados com Sb

Devido a propriedades de alta transmitância ótica [70-90%], o que normalmente é influenciado pela espessura dos filmes, combinadas com baixos valores de resistividade elétrica, as quais são altamente atrativas para aplicações à base de condutores transparentes; filmes finos de dióxido de estanho são bastante

estudados e, um grande número de trabalhos sobre o processamento e caracterização destes filmes estão reportados na literatura^[47-50], em tempos recentes.

As propriedades dos filmes finos de óxidos metálicos estão fortemente relacionadas com a forma de preparação. Neste contexto, filmes finos de SnO_2 crescidos via sol-gel dip-coating (SGDC) são materiais policristalinos compostos de pequenos grãos, também chamados de cristalitos. Os cristalitos permanecem com a mesma estrutura cristalina da cassiterita. Além disso, as propriedades óticas e elétricas destes filmes dependem de alguns aspectos físicos fundamentais, como a morfologia das camadas e desvios estequiométricos, como também a natureza e concentração de átomos dopantes^[51].

À princípio^[52], a condutividade elétrica do SnO_2 policristalino tipo-n, se deve principalmente, à deficiência de oxigênio ou a introdução de dopantes pentavalentes tais como Flúor e Antimônio. O antimônio, em seu estado de oxidação Sb^{+5} que supostamente entra na rede em substituição à átomos de estanho (Sn^{+4}), aumenta a condutividade dos filmes. Contudo, a possibilidade de mudanças no estado de oxidação do antimônio entre Sb^{+5} e Sb^{+3} , tem sido considerado por vários grupos de pesquisadores^[53-55] numa tentativa de entender o comportamento elétrico destes materiais. A presença de Sb^{+3} na rede cristalina de dióxido de estanho, propicia uma diminuição na condutividade do material; uma vez que estas espécies entram na rede em substituição à átomos intersticiais de estanho (Sn^{+4}) e tornam o filme mais resistivo, já que neste caso, espécies aceitadoras (buracos) são mais frequentes. Esta variação no estado de oxidação do Sb, depende das condições experimentais, como por exemplo, a natureza do precursor usado na preparação da solução, como também, tempo/temperatura de operação no crescimento dos filmes^[54]. Segundo Felde et al^[53] e Rockenberger et al^[55], para baixos níveis de dopantes (cerca de 2% a 7% de Sb),

um semiconductor degenerado é formado, pois prevalece no composto o estado de oxidação Sb^{+5} ; já para altas concentrações de Sb, o estado Sb^{+3} prevalece, acarretando uma diminuição na condutividade dos filmes.

Filmes de SnO_2 dopados com Sb, são condutores transparentes caracterizados por uma alta transmissão na região do infravermelho e baixas perdas óticas; o que propicia suas inúmeras aplicações em dispositivos ótico-eletrônicos, camadas seletoras e outras. As aplicações dos filmes finos serão melhor discutidas no próximo item deste capítulo.

I.6 – Aplicações

Uma das mais importantes utilizações de filmes finos de SnO_2 , é sua aplicação como sensores de gás^[56-63]. Dispositivos sensores de gás são de grande interesse nas indústrias químicas, farmacêuticas e de fermentação; para controle da quantidade de resíduos tóxicos, das possíveis explosões de gases combustíveis e de combustão incompleta de gás liberado por automóveis, entre outros^[64]. De acordo com Capone et al^[61], filmes finos policristalinos de SnO_2 usados como base destes dispositivos, têm se mostrado eficientes na detecção de gases tóxicos, poluentes (CO , H_2O , NO_x , SO_2) e combustíveis (H_2 , CH_4 e hidrocarbonetos). Tais dispositivos, são constituídos de uma fina camada de óxido metálico sobre um substrato isolante com dois eletrodos de metal. A variação na condutividade elétrica dos filmes quando há uma mudança no ambiente, é a forma básica de funcionamento destes dispositivos. Seu mecanismo de funcionamento é complexo, representando interações entre moléculas de gás, defeitos da superfície e contorno de grão das cerâmicas.

Esta variação eletrônica se deve à contribuição dos contatos, superfícies, contornos de grão e propriedades intrínsecas (bulk), como espécies de moléculas de gás adsorvidas^[63]. A sensibilidade destes dispositivos melhora com a dopagem com antimônio, pois propicia um aumento no número de defeitos superficiais e conseqüentes reações com as moléculas de gás. Há vários tipos de sensores de gás à base de SnO₂, sendo mais comuns, filmes finos, filmes espessos^[5] e cerâmicas^[65]. A alta sensibilidade, simples “design” e baixos custos, são algumas vantagens do uso de SnO₂ como sensores de gás. O tempo de resposta depende da condição de deposição^[63].

Materiais recobertos com finas camadas de óxidos metálicos, podem ter suas propriedades químicas e físicas drasticamente variadas^[66]. Com este intuito, finas camadas cerâmicas de SnO₂ são depositadas sobre vidros tradicionais ou espelho à base de alumínio, afim de melhorar suas propriedades, tais como tempo de vida útil, resistência mecânica à fraturas e ao desgaste químico.

Também tem sido reportado na literatura^[67] o uso de SnO₂ servindo de base para varistores, tendo grande potencial em diversas aplicações comerciais. Varistores são dispositivos cujas características de corrente-voltagem são não lineares. São usados na proteção contra variações de voltagem em equipamentos eletrônicos e industriais. Varistores comerciais usados na proteção de sistemas são feitos principalmente à base de carbeto de silício (SiC) ou de óxido de zinco (ZnO). Definindo α como a constante de não linearidade dada pela relação ($I = VK^\alpha$), onde I é a corrente, V é a voltagem, e K é uma constante de proporcionalidade; o ZnO, em aplicação de varistor, tem um coeficiente de não linearidade muito alto ($\alpha = 50$) quando comparado com o SiC ($\alpha = 5$). O uso de SnO₂ como varistor comercial foi introduzido em tempos recentes, devido às características de aumento de tempo de

vida útil e fácil processamento, quando comparado com outros óxidos metálicos. Cientificamente, a importância do uso de dióxido de estanho está na possibilidade de um estudo direto da barreira de potencial (voltagem) no contorno de grão e então, propiciar um melhor entendimento do comportamento do varistor e dos mecanismos que comandam este comportamento.

Filmes finos de SnO_2 são usados ainda em conversores fototérmicos de energia solar^[68]. Estes filmes protegem as células fototérmicas que convertem a radiação térmica (aquecimento). Sendo assim, a eficiência destes conversores está baseada em propriedades de seletividade das superfícies dos filmes (alta absorção da radiação solar e baixa emissão da radiação térmica). Entretanto, devido ao fato de serem muito finos, são facilmente deteriorados sob condições extremas de utilização; daí a vantagem de se produzir estes conversores com materiais de SnO_2 dopados com Sb, pois a dopagem propicia um aumento na espessura das superfícies, deixando-os mais resistentes.

Como foi visto anteriormente, dióxido de estanho perfeitamente estequiométrico deveria agir a temperatura ambiente como isolante; entretanto, uma variedade de fenômenos afetam esta estrutura e diminuem a resistividade do material^[69]. Neste intuito, filmes finos de SnO_2 podem ser usados como eletrodos transparentes em dispositivos ótico-eletrônicos. Tais filmes se caracterizam por apresentarem alta transparência ótica na região do visível combinada a uma alta condutividade elétrica, tornando-os úteis para aplicações nestes dispositivos^[70].

Segundo Sekar et al^[39], uma baixa resistência da superfície em conjunto com uma alta transmitância, determinam a eficiência de um filme condutor transparente ($\phi = T^{10}/R_s$); onde ϕ é um fator de mérito, T é a transmitância e R_s é a resistência da superfície. Filmes finos de SnO_2 e SnO_2 dopados com Sb crescidos via SGDC, são

caracterizados por apresentarem baixos valores de espessura ($\cong 200$ nm para amostras com 10 camadas) e uma grande presença de poros; tais fatores promovem um aumento na resistividade da superfície^[51]. Esta resistividade diminui de forma diretamente proporcional ao aumento do número de depósitos, uma vez que filmes com múltiplas camadas são mais espessos e conseqüentemente, possuem maior densidade superficial, o que acarreta uma diminuição do número de poros presentes, resultando em um aumento na condutividade do material. Além disso, a transparência dos filmes não é afetada de forma relevante por um aumento do número das camadas de depósito. Neste contexto, a alta resistência da superfície presente em filmes finos elaborados por esta técnica é compensada por uma grande transmitância ótica, de modo que se tenha um bom filme condutor transparente^[39].

Além disso, devido as suas propriedades elétricas e óticas; filmes finos de SnO_2 dopados com Sb tem sido usados em diversos dispositivos ótico-eletrônicos^[71], de resistência ao calor, aplicados em janelas monocromáticas, diodos emissores de luz e ainda, em aplicação de energia solar, sensores de gás entre outras.

II – A ADSORÇÃO DE OXIGÊNIO EM FILMES FINOS DE SnO_2

Este capítulo, apresenta alguns aspectos fundamentais à compreensão das propriedades elétricas de filmes finos de SnO_2 não dopados e dopados com Sb. Nestes materiais, a variação nas propriedades elétricas se deve, principalmente, à adição de dopantes, átomos intersticiais de estanho; e/ou adsorção de espécies tais como oxigênio, sobre a superfície e contorno de grão do dióxido de estanho^[72].

Além disso, o capítulo traz os princípios teóricos usados para a elaboração de um modelo para o cálculo dos mecanismos de espalhamento de elétrons em filmes finos de dióxido de estanho. Neste modelo, a condutividade total dos filmes foi considerada como sendo proveniente da contribuição de duas regiões principais: região neutra (“bulk”) e região de espaço de carga criada pelo aprisionamento de carga no contorno de grão.

II.1 – Efeitos da adsorção de oxigênio na condutividade dos filmes

Desvios na composição estequiométrica e/ou adsorção de oxigênio sobre a superfície e contorno de grão do SnO_2 , proporcionam a este composto a possibilidade de um comportamento isolante ou semiconductor tipo - n. Como visto anteriormente

(Capítulo I), SnO_2 tem sido bastante utilizado em dispositivos opto-eletrônicos, sensores de gás e eletrodos transparentes, entre outros. No intuito de atender as necessidades tecnológicas, um melhor entendimento sobre as propriedades elétricas deste material se faz necessário.

Para aplicação de filmes finos de dióxido de estanho como eletrodos transparentes, dois parâmetros devem ser combinados: baixa resistividade da superfície e alta transmitância ótica^[2]. De acordo com Kololuoma e Rantala ^[73], há várias formas de se propiciar um aumento na condutividade elétrica do SnO_2 ; a maneira tipicamente mais usada, é a introdução de antimônio na matriz. Apesar de ser um processo relativamente simples e eficiente, o aumento da condutividade em filmes de SnO_2 dopados com Sb está limitado por uma saturação, que ocorre em um certo nível de concentração de dopantes ($\cong 10\% \text{Sb}$). Além deste limite de solubilidade de antimônio na matriz, implicações devido a presença de Sb^{+5} e/ou Sb^{+3} na rede de dióxido de estanho, estão sendo bastante estudadas^[18,37,54,74], principalmente em relação aos efeitos de cada estado de oxidação na condutividade do material.

O estado de oxidação do antimônio depende de diversos fatores, tais como natureza do precursor, método de preparação da solução, além de tempo/temperatura de operação durante o crescimento dos filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ^[54]. Neste contexto, segundo Nütz et al^[74], em amostras (de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$) obtidas com o uso de um precursor de antimônio(III), por exemplo SbCl_3 , 75% dos íons de Sb^{+3} do material inicial, são oxidados para Sb^{+5} já a temperaturas de 100°C ou inferiores a esta. De forma contrária, não é observado uma variação no estado de oxidação do Sb, se um composto de antimônio(V) for usado como precursor. Esta forte tendência de Sb^{+3} formar Sb^{+5} em presença de dióxido de estanho, confirma o fato de que a

incorporação do pequeno íon Sb^{+5} ($r = 60$ pm, r é o raio) dentro da rede de SnO_2 ($r = 69$ pm) é energeticamente mais favorável que do íon Sb^{+3} ($r = 76$ pm).

Confirmando esta hipótese, Rockenberger et al^[55] mostra em seu trabalho, que amostras de SnO_2 dopadas com Sb exibem uma alta quantidade de antimônio no estado de oxidação +5, antes de aquecê-las a 500°C em ar, embora tenha sido usado Sb^{+3} na síntese. A reação de Sb com a matriz de dióxido de estanho pode ser entendida de forma compassada; assim, à baixa temperatura ocorre a incorporação de Sb na rede, bem como a oxidação. Contudo, uma melhora considerável na condutividade do tipo-n só é observado após o tratamento térmico. Durante este segundo passo da reação (depois do tratamento a 500°C), a quantidade relativa de antimônio de valência +5 é estabilizada numa razão de $\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}^{+5}$ de 1 para 3; evidenciando assim, uma forte relação do tratamento térmico sobre a condutividade dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$.

Esta razão final de $\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}^{+5}$ presente nos filmes é determinante na concentração de elétrons e consequentemente na capacidade de adsorção de oxigênio para utilização como sensores de gás^[54]. Segundo Terrier et al^[2] em certos níveis de dopantes (10-20% Sb), deveria ocorrer um fenômeno de compensação entre estas duas espécies (Sb^{+3} e Sb^{+5}), induzindo a uma mudança na condutividade; contudo, no caso dos filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ via SGDC estudados por este autor, isto não foi verificado.

Trabalhos reportados na literatura^[53,55] indicam que para baixos níveis de dopantes, o antimônio é incorporado na rede de dióxido de estanho quase que exclusivamente no estado de oxidação +5. Já para níveis mais elevados, uma grande quantidade de Sb^{+3} é observada incorporada na rede; além disso o aumento da

porcentagem de antimônio é diretamente proporcional à diminuição na transparência ótica dos filmes.

Uma outra forma de contribuição para o aumento da condutividade, é realizar tratamentos superficiais que removem oxigênio da rede de dióxido de estanho. As vacâncias resultantes agem como doadores, melhorando a condução do material como um todo. E ainda, a remoção de espécies de aceitadores adsorvidas na superfície, também contribui para esta melhora^[75].

Estudos sobre desorção de oxigênio nas superfícies de SnO_2 , têm sido de grande interesse na aplicação deste material em sensores de gás^[76,77]. Investigações mais detalhadas sobre estes dispositivos, revelam particularidades relacionadas as diferentes espécies de oxigênio (O_2 , O_2^- , O^- ou O^{2-}) adsorvidas na superfície, bem como, as temperaturas mais comuns de ocorrência destas espécies. De acordo com Yamazone et al^[75], análises de desorção a temperaturas programadas (TPD) feitas sobre um aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, indicam que espécies O_2 chamadas de α_1 , são desorvidas sobre a superfície de SnO_2 a cerca de 80°C , já O_2^- (α_2) ocorrem em 150°C e O^- ou O^{2-} (β) são mais facilmente observadas à 560°C . Acima de 600°C , oxigênio participante da rede cristalina do material (γ) começam a ser eliminados.

Segundo Watson et al^[77], dióxido de estanho comportando-se como um semicondutor tipo-n pode se apresentar em diferentes formas, vinculadas a uma grande variedade de propriedades usuais. Para alcançar maior tempo de vida útil, na função de sensores de gás, SnO_2 é tipicamente preparado na forma de cerâmicas. A cerâmica deste composto é basicamente formada por aglomerados de cristalitos agrupados pelo contorno de grão. Cada um dos cristalitos, age como um semicondutor tipo-n contendo vacâncias de oxigênio presentes na rede, na função de doadores de elétrons. Quando átomos de oxigênio são dissociados para formar

espécies iônicas, que adsorvem na superfície dos cristalitos, eles removem elétrons do SnO_2 ; formando então, um espaço de cargas com sua respectiva barreira de potencial. A altura desta barreira depende da concentração de equilíbrio das espécies de oxigênio adsorvidas. A esquematização da barreira de potencial formada no contorno de grão pode ser vista na Fig.6.

Figura 6: Modelo esquemático da barreira de potencial no contorno de grão de SnO_2 , em ar ou em presença de um gás combustível. (Sendo E_s a barreira de potencial). Oxigênio presente no contorno de grão (em ar), reduzem a concentração de portadores livres, visto que aprisionam elétrons; provocando assim, um aumento na resistividade da superfície. Contudo, em contato com um gás combustível, o oxigênio adsorvido reage com o gás, liberando elétrons da banda de condução e, conseqüentemente, aumentando a condutividade do material [adaptada da referência 77].

Assim, a detecção dos gases nestes dispositivos sensores, está profundamente relacionada às propriedades estruturais da superfície de SnO_2 . Características estruturais como por exemplo o tamanho dos cristalitos, dependem dos métodos de preparação dos materiais. Considerando a superfície do material em ar puro; o oxigênio é, inicialmente adsorvido na forma de íons negativos (O_2^- , O^- ou O^{2-}) sobre esta superfície, à temperaturas características. Então, elétrons da banda de condução são removidos e, conseqüentemente, há um aumento na resistividade da superfície. Em presença de um gás combustível, o oxigênio adsorvido reage com gás, liberando elétrons da banda de condução, proporcionando um aumento na condutividade. Esta variação da condutividade em presença de uma atmosfera diferente, é a forma básica de detecção do gás.

De forma análoga às cerâmicas, a adsorção de oxigênio em filmes finos de SnO_2 tem sido amplamente estudada nos últimos tempos. À princípio, esta adsorção pode ser explicada, devido à reações de O_2 com elétrons (e^-) e buracos (h^+) gerados sobre a superfície e contorno de grão do material policristalino^[10]. As reações destes portadores de carga com oxigênio, podem ser representadas pelas equações (6) e (7), respectivamente.

Onde: $\text{O}_{\text{ads}}(\text{SnO}_2)$ representam átomos de oxigênio adsorvidos, carregados negativamente.

Neste contexto, filmes finos de dióxido de estanho sinterizados sob condições de vácuo, apresentam uma quantidade menor de espécies de oxigênio adsorvidas, contribuindo para um aumento na condutividade do tipo-n^[10].

II.2 – Modelo para o cálculo da condutividade para filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

A condutividade de filmes finos de dióxido de estanho se dá originalmente por defeitos ionizados, como vacâncias de oxigênio e dopagem. Os átomos de Sb que supostamente entram na rede em substituição à átomos de Sn podem alterar a estrutura de bandas dos filmes, criando um nível de dopagem próximo ao mínimo da banda de condução.

Os principais mecanismos de espalhamento adotados no modelo elaborado para o cálculo da condutividade de filmes finos de dióxido de estanho, são devidos ao espalhamento de contorno de grão e, dentro do grão se devem às impurezas ionizadas e vibração da rede.

Filmes finos de SnO_2 produzidos por SGDC são formados basicamente por uma combinação de pequenos cristalitos agrupados pelo contorno de grão, conforme representado na Fig.7.

Figura 7: Esquemática dos Cristalitos de SnO_2 . As esferas tangenciais representam cristalitos agrupados por contorno de grãos, onde L_g é o tamanho do grão.

O contorno de grão é uma estrutura complexa, constituída de uma pequena camada atômica de átomos desorientados^[77]. Devido à desordem atômica a região de depleção possui muitos defeitos. Assim, a região “intragrãos” propicia a adsorção de átomos de oxigênio, resultando na formação de armadilhas com densidade de carga (Q_t).

Em nosso modelo, define-se uma quantidade adimensional X que representa a razão de carga aprisionada (Q_t) no contorno de grão, em relação a carga total disponível no grão, dada pela Eq. 8; ou seja, X é a relação da região de depleção pelo tamanho total do cristalito^[78].

$$X = \frac{Q_t}{LgNd} \quad (8)$$

Onde: Nd é a concentração de portadores na região neutra dos cristalitos, e Lg é o tamanho do grão.

Para se calcular a condutividade elétrica de filmes finos de SnO_2 , consideramos a contribuição de duas regiões distintas^[78], são elas:

- **região neutra (bulk) dos cristalitos:** caracterizada por uma mobilidade de carga (μ_{bulk}) definida por:

$$(\mu_{\text{bulk}})^{-1} = (\mu_{po})^{-1} + (\mu_{ii})^{-1} \quad (9)$$

Onde: μ_{ii} é a mobilidade devido ao espalhamento das Impurezas Ionizadas, e μ_{po} representa a mobilidade devido ao espalhamento Polar Ótico.

De acordo com Zhang et al^[70], filmes condutores transparentes possuem muitos pontos de defeitos (vacâncias de oxigênio e/ou variações estequiométricas), que são ionizados e tornam-se impurezas ionizadas, sendo estas, fortes centros de espalhamento de portadores de carga. Quando os portadores de carga são espalhados por impurezas ionizadas, a mobilidade é dada por^[79]:

$$\mu_{ii} = \frac{128\sqrt{2\pi\epsilon}\sqrt{kT}}{(m^*)^{1/2} N_{ii} Z^2 q^3} \left[\ln\left(1 + \frac{144\pi^2 \epsilon^2 k^2 T^2}{z^2 q^4 N_{ii}^{2/3}}\right) \right]^{-1} \quad (10)$$

Onde : ϵ é a constante dielétrica específica do material;

k é a constante de Boltzman;

m^* é a massa efetiva;

q é a carga elementar do elétron;

$Z = 1, 0$

N_{ii} representa a concentração de impurezas ionizadas; e

T é a temperatura.

Com o aumento da temperatura, os parâmetros de vibração da rede (mecanismo de espalhamento polar ótico) tornam-se importantes. A mobilidade devido ao mecanismo de vibração da rede (polar ótico) é dada por^[80]:

$$\mu_{po} = AT^2 f(\theta_D / T) \exp(\theta_D / T)^{-1} \quad (11)$$

Onde : θ_D representa a temperatura Debye ($\cong 570K$ para SnO_2); e
 $f(\theta_D/T)$ é uma função dada na ref. 80.

A resistividade na região neutra (ρ_{bulk})^[78] é dada por:

$$\rho_{bulk} = \frac{1}{q \cdot Nd \cdot \mu_{bulk}} \quad (12)$$

- **região de espaço de carga:** criada pelo aprisionamento de carga no contorno de grão.

Assumindo que o escoamento de corrente entre os grãos ocorre por emissão termoiônica, a resistividade no contorno de grão (ρ_g) pode ser definida da seguinte forma^[78]:

$$\rho_g = \frac{1}{q^2 L N a} \cdot (2 \pi m^* k T)^{1/2} \cdot \exp \left[\frac{\phi_B}{k T} \right] \quad (13)$$

Onde: ϕ_B representa a barreira de potencial no contorno de grão; e
 L é o comprimento dado por $L = (X/2) \cdot L_g$; e ainda
 Na representa a concentração média de portadores.

De acordo com Seto et al^[81], a concentração média de portadores é dada por:

$$Na = Nd \left\{ 1 - X + (2\pi)^{1/2} \cdot \frac{L_D}{L_g} \operatorname{erf} \left[\frac{Qt}{NdL_g 2\sqrt{2}} \right] \right\} \quad (14)$$

Sendo L_D , o comprimento de Debye dado por^[78]:

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{qNd} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Onde: ε_0 representa a constante de permissividade do vácuo.

A resistividade total^[78] vem da média ponderada das contribuições destas duas regiões, e é definida por:

$$\rho = (1-X)\rho_{bulk} + X\rho_g \quad (16)$$

Assim, nossa simulação para o cálculo da condutividade de filmes finos à base de SnO_2 , consiste em obter dados de resistividade através de resultados de resistência em função da temperatura, por exemplo; e então todas as equações definidas são resolvidas num processo iterativo, com os ajustes de parâmetros necessários. Mais especificamente, iniciamos a simulação entrando com dados tais como resistividade experimental, temperatura (em Kelvin) e a concentração de portadores esperada na região neutra dos cristalitos (N_d). O tamanho do grão (L_g) é uma grandeza experimental conhecida neste filmes [3-10 nm]^[82].

Com isso, um processo iterativo feito neste programa se inicia calculando as mobilidades das regiões consideradas, devido ao espalhamento de impurezas ionizadas e polar ótico (*bulk*) e ao espalhamento devido ao aprisionamento de carga no contorno de grão (*região de espaço de carga*). Deste ponto então, são calculadas as resistividades do bulk (eq. 12) e contorno de grão (eq.13); bem como a resistividade teórica (definida na eq.16). Este valor teórico para a resistividade é comparado ao valor experimental inicialmente usado; e quando o erro obtido é muito pequeno, o programa fornece dados sobre a concentração média de portadores (N_a) e X . Sendo assim, é possível calcular a condutividade dos filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, por meio deste modelo, de uma maneira relativamente satisfatória, e obter dados fundamentais como a largura da região de depleção e concentração efetiva de portadores. Com isso é possível verificar qual a importância do espalhamento no contorno de grão para a condutividade global dos filmes.

III – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas usando suspensões coloidais elaboradas pelo processo sol-gel, conforme discutido no capítulo I, e então depositadas na forma de filmes finos pela técnica de molhamento. Este capítulo apresenta as principais etapas seguidas no processo de formação de filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, estudados neste trabalho.

III.1 – Preparação das Suspensões Coloidais

As suspensões coloidais de dióxido de estanho (SnO_2) dopadas com concentrações variadas de antimônio (Sb), foram preparadas usando uma solução aquosa de Sn^{+4} ($0,25\text{mol.L}^{-1}$) obtida pela dissolução de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e uma solução alcóolica de antimônio obtida pela dissolução de SbF_3 . Fazendo uso do conceito de Concentração Molar, representada na Eq.17, a massa de $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ empregada para preparar 100 ml de solução foi de 8,764g, diluídas em água.

$$M = \frac{n_1}{v} = \frac{m}{M_m v} \quad (17)$$

Onde: M é a concentração molar (mol/L);
 n_1 é o número de moles do soluto;
 m é a massa do soluto (g);
 M_m simboliza a massa molecular do soluto (g/mol); e
 v é o volume da solução.

A adição de concentrações variadas de dopantes na solução foi promovida por valores proporcionais de massas de SbF_3 diluídas em álcool. Quantidades relativas de concentração de antimônio (1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5% e 4% de Sb) introduzidas na matriz de dióxido de estanho, desta forma, propiciaram a formação de soluções de SnO_2 dopadas com diversas concentrações de Sb.

A reação de hidrólise dos íons de Sn^{+4} e de antimônio foi estabelecida pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) sob forte agitação magnética até atingir $\text{pH} = 11$. A partir daí, o precipitado foi retirado do recipiente (béquer) em que se encontrava e colocado em “saquinhos” de diálise. A diálise foi feita contra água destilada para eliminar íons cloreto, fluoreto e amônio. Esse procedimento levou à obtenção de várias suspensões coloidais estáveis de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, a partir de diferentes concentrações de dopantes.

III.2 – Preparação dos Substratos

Os substratos, sob os quais as suspensões coloidais foram depositadas, são lâminas de vidro borossilicato com espessura variando de 0,8 à 1,1 mm. A

preparação, ou limpeza, dos substratos se mostrou fundamental para a boa qualidade das amostras. Neste intuito, o procedimento descrito a seguir foi o que forneceu melhores resultados em relação à qualidade morfológica dos filmes finos depositados.

As lâminas de vidro borossilicato inicialmente foram colocadas em uma solução detergente 10% (EXTRAM MA 02 NEUTRO da MERCK), por no mínimo 24 horas. Em seguida foram lavadas com água destilada (ultrapurificada) em abundância e então, deixadas em repouso num recipiente repleto de água destilada por 30 minutos. Após este procedimento as lâminas foram levadas a uma estufa a 60°C para secagem por aproximadamente 20 minutos.

III.3 – Preparação dos Filmes Finos

Os filmes finos de dióxido de estanho dopados com antimônio foram depositados sobre lâminas de vidro pela técnica de molhamento (dip-coating), empregando-se um elevador acionado por um motor de passo, como está esquematizado na figura 8 . Em uma tentativa de aprimorar a qualidade das amostras, estudou-se quatro procedimentos com parâmetros distintos no uso da técnica de molhamento. Cada qual produziu filmes com aparência, e propriedades diferentes. Contudo, em ambos os procedimentos, alguns efeitos foram mantidos, tais como:

- 1- Velocidade de emersão do substrato na solução do depósito de 10 cm/min;
- 2- Número de depósitos entre 1 e 30; e

- 3- Temperatura de tratamento térmico: as amostras preparadas com um número de 30 depósitos foram tratadas a 500°C por 1 hora em atmosfera de N₂, em ar ou vácuo. Esta variação na atmosfera de tratamento térmico, acarreta mudanças relacionadas principalmente, às propriedades elétricas dos filmes.

Figura 8: Esquematização do aparelho de dip-coating. O sistema ilustra o mecanismo usado para promover a formação de filmes finos via a técnica sol-gel dip-coating. O aparelho de dip-coating é formado praticamente por um motor de passo que controla os movimentos de imersão e emersão do substrato em relação a uma solução de depósito. O crescimento dos filmes por esta técnica são feitos por camadas sequenciais e, normalmente caracterizados por uma fina espessura [adaptada de Avellaneda, A.O.C.; *Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel de Nb₂O₅* – Dissertação de Mestrado – IFSC-USP – 10/02/95].

III.3.1 – Procedimento I

Cada camada dos filmes finos de SnO_2 não dopados ou dopados com Sb, foi formada seguindo a esquematização da figura 9. As amostras são depositadas a temperatura ambiente e então, permanecem expostas em ar para gelificar por aproximadamente 20 min, logo após são levadas para secagem em estufa (50°C) por 30 min; este procedimento foi repetido entre cada camada de crescimento dos filmes até que atingissem o número de camadas desejado (dependendo da medida a ser realizada), quando então foram submetidas a tratamentos térmicos a 500°C por 1 hora em condições atmosféricas diversificadas (ar, vácuo ou N_2). Os filmes finos produzidos por este procedimento apresentaram melhor condutividade em relação aos outros procedimentos para a técnica de molhamento (descritos a seguir), entretanto, uma aparência de pouca homogeneidade da superfície do depósito.

Figura 9 : Diagrama esquemático do Procedimento I adotado na formação de cada camada de filmes finos via SGDP.

Uma imagem da superfície de uma amostra feita por este procedimento, obtida por um microscópio óptico, pode ser vista na figura 10. As manchas espalhadas por toda a superfície evidenciam a não homogeneidade dos filmes. Estas regiões podem representar aglomerados ou falta de material de depósito. Este fato se deve à baixa temperatura, e tempo de secagem entre cada camada do filme.

Figura 10: Foto da superfície de uma amostra preparada pelo procedimento I, feita por Microscópio Óptico. A escala das dimensões é mostrada no canto superior direito. Esta amostra é exatamente a mesma que será apresentada na figura 15(a).

III.3.2 – Procedimento II

Este procedimento, segue o mesmo esquema mostrado na figura 9 para o procedimento I na elaboração dos filmes finos, sendo diferente somente na preparação dos substratos. Os substratos usados nos depósitos feitos por este procedimento, foram colocadas em uma solução detergente 10% (EXTRAM MA 02 ALCALINO da MERCK), por no mínimo 24 horas. Em seguida foram lavadas com água destilada (ultrapurificada) em abundância e então, deixadas em repouso num recipiente repleto de água destilada por 30 minutos. As lâminas foram então levadas à uma estufa a 50°C para secagem por aproximadamente 20 minutos.

As amostras produzidas por este procedimento, apresentaram uma pequena melhora na transparência, contudo se mostraram altamente resistivas. Este último, provavelmente tenha sido provocado pelo uso do detergente alcalino na limpeza dos substratos ou ainda, por um problema de contaminação sofrido na preparação dos filmes. Sendo assim, este procedimento não foi considerado na discussão e nos resultados apresentados neste trabalho; uma vez que um dos objetivos do mesmo era crescer filmes transparentes e condutores.

III.3.3 – Procedimento III

Por se tratar de um procedimento intermediário entre os outros dois estudados (procedimento I e IV), poucas medidas experimentais foram realizadas em filmes preparados pelo mesmo. A elaboração de cada camada destes filmes, seguiu o esquema da Fig.11.

Figura 11: Representação esquemática do Procedimento III adotado na formação de cada camada de filmes finos via SGDP.

Pelo procedimento III, a calcinação à 400°C feita quando as amostras atingiram 15 depósitos, promoveu a formação de filmes com uma aparência mais homogênea, visto na Fig.12. Este efeito pode ser observado pela redução da quantidade de manchas apresentada pelos filmes.

Figura 12: Foto da superfície de uma amostra preparada pelo procedimento III, feita por Microscópio Ótico. A escala das dimensões é mostrada no canto superior direito. Esta amostra é exatamente a mesma que será apresentada na figura 15(b).

III.3.4 – Procedimento IV

O procedimento IV, para a formação de filmes finos, está esquematizado na figura 13. Para o crescimento de cada camada constituinte, as amostras foram inicialmente depositadas em ar (temperatura ambiente) e então gelificadas, também em ar por 20 min e em seguida, tratadas a 400°C por 10 min; este método foi feito de forma sequencial até que alcançassem o número de camadas desejado, dependendo

do tipo de análise a ser efetuada. Assim, as múltiplas calcinações a altas temperaturas sofridas por filmes crescidos por este método, alteram as propriedades dos mesmos, principalmente quando comparadas às daqueles produzidos pelo procedimento I. Amostras elaboradas pelo procedimento IV, são extremamente transparentes e homogêneas.

Figura 13: Representação do diagrama esquemático do Procedimento IV, adotado na formação de cada camada de filmes finos via SGDP.

A falta de manchas na imagem da superfície de filmes produzidos por este procedimento, visto na figura 14, confirmam a hipótese de homogeneidade dos

filmes. Esta homogeneidade pode ser provocada pelos efeitos de sucessivas calcinações sofridas por amostras crescidas pelo procedimento IV.

Figura 14: Foto da superfície de uma amostra preparada pelo procedimento IV, feita por Microscópio Ótico. A escala das dimensões é mostrada no canto superior direito. Esta amostra é exatamente a mesma que será apresentada na figura 15(c).

A figura 15, mostra fotos de algumas amostras de SnO_2 dopadas com 4% Sb , crescidas pelos diferentes procedimentos (I, III e IV) descritos anteriormente neste capítulo. É possível notar, por meio desta figura, que a morfologia e aparência dos filmes finos dependem da forma como são preparados. Assim, dependendo do método de preparação, os filmes apresentam aparência e propriedades diferentes.

Figura 15: Fotos Ilustrativas de amostras dos três diferentes métodos de preparação estudados, sendo que todas as amostras presentes nesta figura são de SnO₂:4%Sb elaborados respectivamente, pelos: Procedimento I (a), Procedimento III (b) e Procedimento IV (c).

As diferenças das propriedades de amostras elaboradas por cada um dos procedimentos descritos neste capítulo, serão discutidas com maior profundidade no capítulo V; onde resultados de absorção ótica do visível ao infravermelho, como também reflexão e transmitância, além de resultados estruturais e elétricos, serão apresentados.

IV – PRINCÍPIOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS MEDIDAS

Este capítulo apresenta em linhas gerais, alguns conceitos teóricos relacionadas as principais técnicas de caracterização empregadas neste trabalho. As medidas feitas por estas técnicas, fornecem informações sobre as características estruturais, óticas e elétricas dos filmes finos de SnO_2 não dopados e dopados com antimônio.

IV.1 – Técnicas de caracterização estrutural:

As características estruturais dos filmes foram analisadas por técnicas como Difração de Raios-X (XRD – “*X-Ray Diffraction*”), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS – “*Energy Dispersion Spectroscopy*”), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal e Reflexão Especular de Raios- X (RERX).

Análises de XRD foram feitas com a finalidade de se caracterizar a cristalinidade dos filmes, buscando obter a presença da estrutura cassiterita nos materiais estudados. Além disso, foram realizadas medidas de XRD comparativas entre amostras produzidas pelos procedimentos I (PI) e IV (PIV) para a técnica de

molhamento. Isto foi feito com o objetivo de relacionar as propriedades estruturais dos filmes às técnicas de preparação empregadas; investigando a importância de parâmetros tais como a temperatura de tratamento térmico na cristalinidade dos filmes. XRD, é uma das técnicas mais usuais no estudo das estruturas cristalinas dos materiais. As medidas de XRD foram feitas com o uso de um difratômetro Rigaku, usando o método dos filmes finos (ou ângulo rasante) para obtenção dos dados. O feixe refletido foi monocromatizado por um cristal de Cu ($\lambda = 1,54\text{\AA}$). A varredura do detector foi feita a uma velocidade de 2 graus/min de 10° a 80° . Para que o equipamento trabalhasse com no máximo 80% da potência permitida, foram usados 40KV e 2 mA no “display do equipamento”.

Uma microanálise da composição percentual de cada um dos elementos presentes em um material, pode ser promovida por meio de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). A base do funcionamento de EDS, está em promover a excitação dos átomos de uma amostra com um feixe de elétrons impulsionado em direção a superfície do material, e detectar os raios-X emitidos quando a rede atômica volta a relaxar. Esta emissão pode ser detectada e colocada em um gráfico em função da energia (EDS). Os raios-X podem ser relacionados de forma a comprovar a presença de um átomo específico que foi excitado pelo feixe de elétrons. Sendo assim, esta medida serve com um indicador das quantidades de cada elemento presente no material investigado.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) fornece micrografias da superfície de um material, contribuindo para uma caracterização morfológica do mesmo. Um microscópio eletrônico de varredura consiste de duas partes principais, um console eletrônico que controla os ajustes da imagem no monitor de vídeo, do foco e de fotografia; e uma coluna eletrônica, formada

principalmente, por um canhão de elétrons, um sistema de varredura e um sistema de vácuo. A coluna eletrônica é onde o feixe de elétrons é gerado, focado e varrido através da amostra para gerar os sinais que controlam a intensidade local da imagem no monitor de vídeo.

Neste trabalho, foi feita uma tentativa de se caracterizar morfologicamente as amostras, por meio de microscopia eletrônica de varredura acoplada à microanálise. As medidas de MEV foram promovidas na seção transversal dos filmes, enquanto que a microanálise (EDS), foi realizada na superfície dos mesmos. O sistema de EDS (XI – Oxford) acoplado ao MEV (microscópio eletrônico de varredura – Stereoscan 440- LEO) foi empregado nestas caracterizações. As microanálises fornecem informações semi-quantitativas da composição das amostras; e as micrografias de MEV caracterizam a espessura real dos filmes crescidos pelos diferentes procedimentos propostos (Capítulo III). Para as caracterizações por MEV, as amostras foram encapsuladas com uma resina e então cortadas transversalmente, e enfim, polidas com pasta de diamante.

Caracterizações por RERX, são feitas usando um modelismo teórico de reflexão especular, em conjunto com ajustes simulados de parâmetros microestruturais do material analisado. Esta simulação envolve todo um formalismo matemático para a obtenção das curvas teóricas de refletividade em função do ângulo de espalhamento; uma comparação entre estas últimas e as curvas experimentais, caracterizam as microestruturas investigadas. Assim, para um melhor entendimento dos fundamentos empregados por esta técnica, bem como os resultados de RERX obtidos (mostrados no capítulo V), considerações teóricas e experimentais da técnica de RERX, foram subdivididas em sub-seções (IV.1.1 e IV.1.2) deste capítulo.

IV.1.1 – Reflexão Especular de Raios-X :

Reflexão Especular de Raios-X (RERX) é uma poderosa ferramenta em análises das características estruturais das superfícies dos filmes finos. O potencial desta técnica neste tipo de caracterização, foi reportado inicialmente por Névot e Croce apud Rizzato*. Neste trabalho, Névot e Croce desenvolveram um formalismo que, adequadamente, descreve a curva de refletividade num determinado intervalo angular. O “software” Refsimul, desenvolvido pela Siemens, faz uso deste formalismo para fornecer, por meio de simulações das curvas de refletividade, parâmetros sobre a densidade aparente dos filmes, bem como dados sobre a espessura das camadas e a rugosidade da interface das superfícies.

A base do funcionamento da técnica de RERX, está em monitorar a intensidade do feixe refletido pela superfície, com relação ao ângulo do feixe incidente; e então, obter particularidades sobre a estrutura normal à superfície através do vetor de espalhamento κ ($\kappa = \kappa_{\text{refletido}} - \kappa_{\text{incidente}}$). Uma esquematização desta técnica pode ser visto na figura 16.

Figura 16: Representação da técnica de RERX. Nesta figura, θ_i é o ângulo de incidência e θ_r o ângulo de reflexão. Em reflexão especular, o ângulo de incidência e reflexão são iguais e o vetor de espalhamento (κ) é normal à superfície^[83].

*Névot, L, and Croce, P., *Rev. Phys. Appl.* 11(1976) apud Rizzato, A.P. et al, *Journal of Non-Crystalline Solids* 247 (1999) 158.

De acordo com Kellerman et al^[83], em medidas de RERX, os ângulos de incidência e reflexão são iguais, logo: $\theta_i = \theta_r = \theta$. E o vetor de espalhamento (κ) é dado por:

$$k = \frac{4\pi E}{hc} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (18)$$

Onde: E é a energia da radiação ($E = hc/\lambda$);
 h é a constante de Planck;
 c é a velocidade da luz no vácuo; e
 θ é o ângulo de varredura do feixe de radiação.

Logo, a equação anterior também pode ser escrita da seguinte maneira:

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (19)$$

No estudo da morfologia da superfícies e estruturas dos filmes finos, os vetores de espalhamento assumem valores muito pequenos. Neste caso, a refletividade é tratada pelo formalismo ótico de Fresnel ^[83]. A refletividade de Fresnel (R_f) é dada por:

$$R_f = \left(\frac{\theta_c}{2\theta} \right)^4 \quad (20)$$

Onde : θ_c é um ângulo crítico (definido na equação 21).

Abaixo deste ângulo crítico a reflexão externa total ocorre. Acima deste ângulo, as curvas de reflexão apresentam franjas de interferência construtiva entre os feixes refletidos pela superfície (dos filmes finos) e, pela interface com o substrato.

Uma representação do fenômeno de reflexão especular de raios-x, ocorrendo no sistema estudado neste trabalho, está esquematizada na figura 17. Neste sistema, o ângulo crítico e conseqüentemente, as curvas de refletividade observadas, são ambos dados pela densidade eletrônica do material^[36].

Figura 17 : Fenômeno de Reflexão Especular de Raios-X, esquematizado para filmes finos. As densidade eletrônicas das diferentes fases (ar, filme e substrato) presentes nesta figura são denominadas, respectivamente, d_1 , d_2 e d_3 .

Considerando o índice de refração dos filmes finos menor que o do ar, como ocorre na maior parte dos materiais condensados; o ângulo crítico (θ_c) é dado por:

$$\theta_c = 4 [(d_2 - d_1) \cdot \pi]^{1/2} \quad (21)$$

Onde: d_1 e d_2 , são as densidades eletrônicas respectivamente, do ar e filmes finos; fases estas ilustradas na fig. 17.

Assim, para um superfície ideal (perfeitamente lisa), a refletividade pode ser escrita em termos da densidade eletrônica média (d) da seguinte forma^[84]:

$$R(\theta) = R_f \left| \int \frac{\partial d}{\partial Z} e^{i4\pi(\theta/\lambda)Z} dz \right|^2 \quad (22)$$

Onde : R_f é a refletividade de Fresnel, e
 λ é o comprimento de onda do feixe rasante.

Segundo Grimal et al^[84], as densidades eletrônicas do substrato e dos filmes são, respectivamente, d_3 e d_2 ; e a espessura das camadas delgadas é definida por L . Se os sistemas formados pela superfície substrato-filme e pela interface filme-ar tem rugosidade, respectivamente, σ_1 e σ_2 ; a derivada normal da densidade em relação a posição, é dada por:

$$\frac{\partial d}{\partial Z} = (d_3 - d_2) \left[\frac{1}{2\pi\sigma_1^2} \right]^{1/2} \cdot \exp\left\{ \frac{-Z^2}{2\sigma_1^2} \right\} + d_2 \left[\frac{1}{2\pi\sigma_2^2} \right]^{1/2} \cdot \exp\left\{ \frac{-(Z-L)^2}{2\sigma_2^2} \right\} \quad (23)$$

Assim, a expressão final para a refletividade extrapolada para o sistema da figura 17, pode ser definido por:

$$R = R_f \left| \frac{(d_3 - d_2)}{d_3} \cdot \exp\left\{ \frac{-[4\pi(\theta/\lambda) \cdot \sigma_1^2]}{2} \right\} \right| + \frac{d_2}{d_3} \exp\left\{ \frac{-[4\pi(\theta/\lambda) \cdot \sigma_2^2]}{2} \right\} \cdot \exp\left(\frac{-i}{4\pi(\theta/\lambda)} \right) L \quad (24)$$

Onde : σ_1 é a rugosidade da superfície;
 σ_2 é a rugosidade da interface; e
 L é a espessura obtida pela separação entre os máximos e os mínimos das franjas de interferência.

Nas medidas de RERX, fazendo uma comparação entre os resultados experimentais e a curva teórica dada pela equação (24) é possível se obter informações sobre as camadas superficiais dos filmes finos tais como densidade aparente, rugosidade e espessura.

IV.1.2 – Caracterização por RERX:

Para realizar as medidas de RERX, foi utilizada uma câmara de reflexão especular acoplada a um difratômetro de pó convencional (Siemens, D5000). O sistema foi ajustado de forma que empregou-se uma abertura do anteparo sobre a superfície da amostra de 0,01mm e 0,2mm e 0,6 mm, respectivamente, da fenda primária e do feixe refletido. O feixe refletido foi monocromatizado por um cristal curvo de grafite ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

O alinhamento da superfície de cada uma das amostras, foi promovido pela rotação do porta-amostras em $\theta - 2\theta$, entre 0,1 e 6° (2θ); de modo a se ajustar geometricamente o sistema para se conseguir o máximo de reflexão. Os dados obtidos foram analisados pelo programa REFSIMUL, desenvolvido pela Siemens, o qual ajusta a equação da refletividade às curvas experimentais. Desta forma, foram feitas as simulações que determinaram a espessura, rugosidade e densidade aparente das amostras. Todas as amostras crescidas por PIV, usadas para a caracterização por RERX, tinham 3 depósitos; enquanto que aquelas feitas por PI, tinham 1 depósito.

IV.2 – Técnicas de caracterização ótica:

As propriedades óticas dos filmes finos são geralmente caracterizadas por técnicas experimentais de transmissão, reflexão e absorção ótica; sendo que do vasto espectro de radiação eletromagnética, estas análises são mais estudadas no intervalo do ultravioleta ao infravermelho distante (de 10nm à 300 μ m).

IV.2.1 – Absorção e Transmissão

Considerando um sistema idealizado na figura 18, no qual são desprezadas as perturbações de perdas por espalhamento e reflexão da intensidade de radiação incidente; a absorção ótica é definida como sendo o decréscimo desta intensidade ao tentar atravessar um meio material. Vários fenômenos físicos ocorrem durante a interação da radiação com a matéria, como por exemplo, o efeito Compton, efeito fotoelétrico e outros inerentes ao meio; tais fatores podem contribuir para este decréscimo da intensidade^[85].

Figura 18: Representação esquemática do decréscimo da intensidade de radiação (absorção). Nesta figura, é feita uma esquematização da atenuação da intensidade de luz ao atravessar um meio material, onde a intensidade de luz incidente sobre o meio de espessura e é definido por I_0 ; e a intensidade que sai ou passa pelo meio é denominada I . Sendo $I < I_0$, representando o decréscimo da intensidade de luz ao atravessar um meio absorvedor [adaptada da ref.85].

Um feixe de luz ou de radiação eletromagnética, constituído por fótons de energia E , ao ser incidido sobre um meio absorvedor, tem intensidade de propagação (I) proporcional ao número de fótons que atravessam uma unidade de área por unidade de tempo. A figura 19, ilustra um sistema nestas condições, considerando uma quantidade infinitesimal dx de uma amostra absorvedora, a qual absorve uma intensidade dI_x da radiação incidente I_0 .

Figura 19: Modelo de absorção da luz por um filme fino. Ao se tomar uma fatia infinitesimal dx da amostra (filme finos), pode ser representado o fenômeno de absorção segundo esta figura. A intensidade inicial I_0 que incide sobre a amostra em $x = 0$, decai para um valor I_x antes de entrar na fatia em x ; sendo ainda, dI_x a intensidade absorvida por dx e, I a intensidade que sai da amostra [85].

Neste contexto, o coeficiente de absorção (α) é definido pela taxa relativa de decréscimo na intensidade da luz $I(h\nu)$ no caminho de propagação, da seguinte forma:

$$\alpha = -\frac{1}{I(h\nu)} \cdot \frac{dI(h\nu)}{dx} \quad (25)$$

Integrando a eq. (25) nos limites da amostra representada na fig.19, temos:

$$\int_{I_0}^I \frac{\partial I_x}{I_x} = - \int_0^l \alpha dx \quad \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha l) \quad (26)$$

Onde : l representa a espessura da amostra

Desta forma, o coeficiente de absorção ótica pode ser escrito:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot [-\log(I/I_0)]}{l} \quad (27)$$

A análise do espectro de absorção, é o método mais usado para se determinar a natureza e o valor do “gap” de energia de um semiconductor^[2], ou seja, é uma forma simples de se checar a estrutura de bandas destes materiais. Isto é feito por meio do estudo das possíveis transições sofridas por um elétrons neste processo; já que no processo de absorção, um fóton de energia conhecida excita um elétron da banda de valência (B.V.) para a banda de condução (B.C.). Assim, em materiais semicondutores, o espectro de absorção ótica para transições próximas ao “gap” de energia, varia segundo e eq. 28.

$$(\alpha h\nu)^{2/y} = A (h\nu - E_g) \quad (28)$$

Onde : A é uma constante de proporcionalidade;

E_g é a energia do gap (região proibida); e

y é um número inteiro que tem valores específicos para transições diretas (y= 1) e indiretas (y = 4).

Estudos feitos por esta técnica em filmes finos de SnO_2 dopados com Sb via SGDC, revelam que a energia do gap (E_g) é da ordem de 3,6 eV^[2,86]. Além disso, revelam particularidades sobre as propriedades óticas destes materiais; informando que a transmissão diminui gradualmente com o aumento da espessura e níveis de dopantes (Sb)^[2].

O coeficiente de transmissão ou transmitância (T), definido pela relação da intensidade de luz que sai da amostras (I) pela intensidade que incide (I_0) sobre a mesma, está representado na eq.29.

$$T = I / I_0 \quad (29)$$

A absorbância (Abs) também chamada de densidade ótica (D.O.), é dada pela relação logarítmica da intensidade incidente pela intensidade que deixa a amostra, da seguinte forma :

$$Abs = D.O. = \log (I_0/I) = - \log T \quad (30)$$

Usando este formalismo, a eq. 27, referente ao coeficiente de absorção ótica, pode ser escrita:

$$\alpha = \frac{2,303 (D.O.)}{l} \quad (31)$$

Ao ser considerado um sistema real para se analisar as propriedades óticas dos materiais constituintes, deve ser válida a relação ($\alpha + T + R = I$), onde R

representa o coeficiente de reflexão. Vários trabalhos reportados na literatura^[17,86] sobre SnO_2 , indicam que este material apresenta alta absorção ótica, principalmente na região do ultravioleta (UV), devido à excitação do bandgap. Já em filmes finos de SnO_2 dopados com Sb^[87], a presença de antimônio aumenta absorção, principalmente na região do infravermelho (iV). Este aumento é acompanhado por uma alta reflexão nesta região; consequentemente, uma alta diminuição na transmissão é esperada como sendo diretamente proporcional ao aumento da concentração de dopantes.

De acordo com Nütz e Haase^[74], devido a presença de portadores livres na rede cristalina; cristais e filmes condutores de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ exibem um alto coeficiente de absorção ótica nas regiões do infravermelho próximo e iV, sendo ainda altamente reflexivos para radiação iV. A concentração de portadores pode ser facilmente alterada pela variação na concentração de Sb. Se a porcentagem de dopantes for razoavelmente baixa, o material é transparente na região visível.

IV.2.2 – Caracterização por Absorção e Transmissão:

As medidas de absorção e transmissão ótica em filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ crescidos por SGDC, foram feitas com o uso de um espectrofotômetro Nicolet no intervalo de 1800-12000nm, e de um espectrofotômetro Cary 300 nas regiões do ultravioleta e visível (200-900nm). A reflexão dos filmes foi caracterizada somente na região do infravermelho. As amostras utilizadas para estas medidas, tinham todas 30 depósitos.

IV.3 – Técnicas de caracterização elétrica

Filmes finos de SnO_2 são conhecidos condutores transparentes, e suas propriedades elétricas se baseiam fundamentalmente na morfologia das camadas e sua estequiometria, além da concentração e natureza de átomos dopantes. Em sua forma não dopada, SnO_2 é um semicondutor de gap largo e com resistividade variando entre 10^{-2} e $10^{-5} \Omega\text{cm}$, dependendo da qualidade da amostra^[88].

Estudos^[2] indicam que filmes finos de SnO_2 apresentam uma baixa resistividade atribuída inicialmente, a vacâncias de oxigênio ou a átomos intersticiais de estanho. Neste intuito, medidas de resistência X temperatura, corrente X voltagem, e fotocondutividade têm sido usadas para a caracterização elétrica destes filmes^[9].

IV.3.1 – Caracterização elétrica

Para uma caracterização elétrica dos filmes, evaporamos contatos (Indio) nas amostras por uma evaporadora Edwards Auto 306. Os contatos foram colocados paralelos na superfície dos filmes, conforme a geometria da fig. 20. A difusão de In, foi promovida por tratamento térmico dos contatos a 150°C por 40 min.

Figura 20 : Geometria dos contatos evaporados nas amostras. Os contatos foram colocados paralelamente e equidistantes entre si; sobre a superfície dos filmes finos.

As medidas elétricas foram efetuadas com o uso dos equipamentos mostrados na figura 21. O sistema representado nesta figura, pode ser usado para medidas elétricas e eletro-ópticas, tais como corrente-voltagem, resistência em função da temperatura, na ausência de luz e na presença de uma fonte monocromática além de fotocondutividade. Os aparelhos usados foram um criostato com circuito fechado de He (APD Cryogenics) acoplado a um controlador de temperatura no intervalo de 25-320K, com precisão de 0,1K, e um eletrômetro modelo 617 da Keithley. O abaixamento da temperatura é feito com um compressor que bombeia gás Hélio comprimido para dentro do sistema, constituindo um ciclo termodinâmico.

Figura 21: Foto ilustrando os equipamentos usados nas medidas elétricas.

Assim, por meio das técnicas experimentais descritas neste capítulo, é possível se caracterizar os filmes finos de SnO_2 não dopados e dopados com Sb; e consequentemente, analisar suas propriedades óticas, elétricas e estruturais. Os resultados obtidos por estas medidas, como também uma discussão mais detalhada sobre a aplicação de cada uma destas técnicas nas amostras estudadas, serão apresentados no capítulo V.

V – Resultados :

Os resultados apresentados neste capítulo, estão divididos de acordo com as propriedades (ópticas, estruturais e elétricas) dos filmes analisados. É importante salientar que o enfoque das discussões apresentadas a seguir, está em comparar os métodos de preparação empregados na elaboração das amostras, principalmente em relação aos procedimentos I (PI) e IV (PIV), ambos descritos no capítulo III; e verificar os efeitos da variação da concentração de antimônio nas características dos filmes.

V.1 – Propriedades Ópticas:

Nesta parte inicial do capítulo, com a finalidade de se caracterizar as propriedades ópticas dos filmes, são apresentados resultados obtidos por medidas de transmitância e absorbância em regiões do ultravioleta, visível ao infravermelho (UV-Vis-iv); além de resultados de reflexão no iv e análises do “bandgap” para filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ crescidos por PI e/ou PIV.

V.1.1 – Análises Óticas nas regiões UV-Vis :

Filmes finos de óxidos metálicos, tais como zinco, estanho, índio e suas ligas são caracterizados por uma alta transparência ótica (transmissão de 75-90% da luz visível)^[1, 69, 89]. Nas figuras 22 e 23, são mostrados respectivamente, resultados de transmitância na região do ultravioleta e visível, para amostras crescidas por PI e PIV.

Figura 22: Transmitância em função do comprimento de onda – PI. Nesta figura, é mostrado os resultados de transmitância em função de λ (200-700 nm), como também, em relação a concentração de Sb. O efeito da concentração de antimônio na transmissão ótica dos filmes feitos por este procedimento, não é claro.

Figura 23: Transmitância em função do comprimento de onda – PIV. Nesta figura, é mostrado os resultados de transmitância em função de λ (200-700 nm), como também, em relação a concentração de Sb. Pode ser observado que em uma pequena região do UV a transmitância diminui com o aumento da concentração de antimônio para os filmes feitos por este procedimento.

De acordo com Terrier et al^[2], filmes finos de SnO₂ não dopados e dopados com Sb são condutores transparentes caracterizados por uma alta transmissão ótica; entretanto, podemos observar pelos resultados mostrados nas figuras 22 e 23, que a transparência dos filmes e consequentemente, a transmissão ótica destes filmes pode variar dependendo do método de preparação utilizado. Assim, as amostras crescidas por PI (figura 22) apresentam uma menor transparência e transmitância quando comparadas com as produzidas por PIV (figura 23), este fato é concordante com as medidas de RERX e MEV que serão mostradas a seguir, as quais indicam que os filmes feitos por PI são mais espessos que aqueles feitos por PIV, por isto transmitem

menos. Além disso, para as medidas feitas nesta região (200-700nm) o efeito da concentração de Sb sobre as características dos filmes elaborados por ambos os procedimentos é bem pequeno; como também, para o procedimento I a transmitância não é diretamente proporcional a concentração de dopantes.

A largura da energia do “bandgap” é um dos parâmetros mais importantes dos materiais semicondutores. Normalmente, semicondutores óxidos são caracterizados por mudanças no arranjo estrutural e/ou na valência dos cátions por diversos fatores; estas variações podem resultar em valores diferentes de energia do gap e consequentemente, uma mudança na absorção ótica^[90].

Espectros de absorbância nas regiões do ultravioleta (UV) ao visível (200-900 nm) para filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ produzidos por PI e PIV, podem ser vistos respectivamente, nas figuras 24 e 25. De acordo com a literatura^[55], a energia de transição do “bandgap” para estes filmes tem valor médio variando de 3,5-4,0 eV. Neste contexto, pode ser facilmente observado nestas figuras um aumento da absorção ótica dos filmes sobre esta região de energia (270nm a 380nm) de transição no UV. Já para energias superiores ao “bandgap”, ou seja, para menores comprimentos de onda a influência da absorção do substrato de borossilicato é muito forte^[53]; consequentemente, não pode ser verificado com clareza qualquer informação a respeito da forma do espectro de absorção dos filmes nesta região.

Figura 24 : Absorbância em função de λ (200-700 nm) – PI. O espectro de absorbância nesta região, para filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ crescidos por PI, ilustrado nesta figura; mostra pouca influência do dopante em sua intensidade e, um aumento geral na região do UV.

Figura 25 : Absorbância em função de λ (200-900 nm) – PIV. A absorbância na região indicada na figura, mostra uma forte influência do dopante, principalmente na região do UV. Nesta região a intensidade da absorção óptica é diretamente proporcional ao aumento da concentração de Sb em filmes finos crescidos por PIV.

O aumento da absorbância, proporcional ao aumento da quantidade de antimônio em filmes finos de dióxido de estanho dopados crescidos por PIV (fig. 25), indica que o dopante (Sb no caso) está sendo incorporado corretamente^[55]. Assim, de acordo com os resultados apresentados, filmes finos preparados por PI absorvem mais que aqueles feitos por PIV; principalmente na região do UV. Este fato é concordante com os resultados de transmitância (mostrados nas fig.22-23), já que filmes mais transparentes, transmitem mais e naturalmente, absorvem menos; neste caso os filmes feitos por PI tem uma intensidade de absorbância maior em toda região estudada.

Como visto no capítulo IV, uma análise das medidas de absorção ótica fornece a natureza e o valor do gap de energia. Esta caracterização é uma forma simples de se avaliar a estrutura de bandas destes materiais. Neste contexto foram calculados os coeficientes de absorção ótica α e feito um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $(h\nu)$ para transições de gap indireto^[88], em filmes finos de SnO₂ dopados com diversas concentrações de Sb crescidos por PI. Os resultados indicam um valor médio de energia de transição proibida de $3,6 \pm 0,02$ eV, o qual não apresenta relação direta com a concentração de dopante. Um exemplo da estimativa do bandgap, pode ser visto na figura 26 para uma amostra de SnO₂ dopada com 4%Sb. Conforme observado na figura, a extrapolação da região linear corta o eixo X ($h\nu$) em 3,62 eV.

Figura 26 : Um exemplo da determinação do bandgap indireto por medidas de absorção.

V.1.2 – Análises Óticas na região do infravermelho (iV) :

Resultados de transmitância nas regiões do infravermelho próximo e infravermelho para amostras feitas por PI e PIV, são vistas respectivamente, nas figuras 27 e 28. A transmissão ótica dos filmes em ambos os casos diminuem com o aumento da quantidade de antimônio.

Figura 27 : Transmitância em função de λ (1800-5400 nm) – PI. Nesta figura pode ser visto que a transmitância dos filmes diminui diretamente com o aumento da porcentagem de Sb; sendo melhor observado entre 2750-4400 nm.

Figura 28 : Transmitância em função de λ (2400-5400 nm) – PIV. Nesta figura, assim como na anterior, pode ser visto que a transmitância dos filmes diminui com o aumento da concentração de Sb; este fato fica mais claro numa certa região do infravermelho (2750 – 4400 nm).

Estudos feitos em filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ^[2], mostram que com o aumento da concentração de Sb, os filmes tornam-se mais espessos e menos transparentes, consequentemente, a transmissão ótica diminui com o aumento do nível de dopantes. Os resultados apresentados nas figuras 27 e 28, são concordantes com a literatura^[55,74,90], segundo os quais, a diminuição da transmitância proporcional a quantidade de Sb se deve, principalmente a alta absorção ótica e reflexão destes filmes na região do infravermelho. Nestas figuras, os pequenos picos (bandas) observados em cerca de 3400 nm e 4200 nm aproximadamente, podem estar relacionados à grupos hidroxilas (OH)^[38] que não foram totalmente eliminados após o tratamento térmico dos filmes a 500°C. De acordo com Yamazone et al^[75], estudos feitos em pós de SnO_2 mostram que as moléculas de água são inteiramente desorvidas em cerca de 150°C, enquanto que os grupos hidroxilas começam a ser eliminados a 250°C, e não são totalmente desorvidos à temperaturas de 500°C. Confirmando este fato, observamos ainda a ausência das bandas da absorção das moléculas de H_2O sobre a superfície do óxido, que seriam esperadas em torno de 2898 nm^[64,86] em ambos os espectros (figuras 27 e 28).

De acordo com Nütz e Haase^[74], devido a presença de portadores livres na rede cristalina, cristais e filmes condutores de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ exibem alta absorção ótica na região do infravermelho próximo, propiciando a estes materiais uma diminuição na transmitância e consequentemente, aumento na reflexão ótica, principalmente no iV. Além disso, esta concentração de portadores pode ser facilmente variada pela introdução de diversas porcentagens de Sb; sendo assim, os efeitos das quantidades de antimônio em análises óticas no infravermelho é de importância fundamental para entender as propriedades dos filmes nesta região.

Os resultados de absorvância no iV para filmes finos de dióxido de estanho dopados com antimônio, feitos por PI e PIV, são mostrados nas figuras 29 e 30, respectivamente. Os espectros ilustrados nestas figuras, foram calculados ($Abs = -\log T$), onde T representa os valores de transmitância medidos.

Figura 29 : Espectro calculado de Absorvância no iV para filmes dopados - PI. Neste gráfico, pode ser visto claramente uma larga banda de absorção numa certa região do iV (2750-3300 nm). Nesta região, a intensidade do pico da banda aumenta com o aumento da quantidade de Sb.

Figura 30 : Espectro calculado de Absorbância no iV para filmes dopados - PIV. Uma banda larga de absorvância pode ser observada em certa região do iV (2750-3300 nm); e sua intensidade é diretamente proporcional ao aumento da concentração de Sb.

Em síntese, a transmissão ótica dos filmes estudados diminui na região do iV, devido ao aumento da absorção e reflexão nesta região. Resultados de medidas de reflexão no infravermelho para filmes finos de SnO₂ não dopados e dopados com Sb, produzidos pelo procedimento IV (PIV), pode ser observado na figura 31. A figura, mostra que quanto maior é a concentração de Sb, maior é a intensidade da reflexão. De acordo com a literatura^[90], a magnitude da reflexão depende de diversos fatores tais como mobilidade (μ), concentração de portadores (N) e topografia das superfícies dos filmes. Assim, com o aumento da porcentagem de Sb, μ e N também aumentam e a rugosidade e espessura das superfícies dos filmes variam; senso assim, todos os fatores propiciam um aumento da reflexão no iV.

Figura 31 : Reflexão no iV para filmes finos crescidos por PIV. A figura indica que a intensidade de reflexão no iV aumenta quanto maior for a quantidade de Sb. Este fato pode ser entendido pela variação da mobilidade (μ), concentração de portadores (N) e topografia da superfície dos filmes, mudanças estas provocadas inicialmente, pela variação da porcentagem de Sb; as quais afetam a magnitude da reflexão.

Numa tentativa de buscar um melhor entendimento das propriedades óticas dos filmes finos de óxidos metálicos, especialmente na região do iV, diversos trabalhos reportados na literatura^[2, 75, 90] fazem uso da teoria clássica de Drude do gás de elétrons para explicar principalmente, o comportamento da reflexão nesta região para filmes com altas concentrações de portadores ($\cong 10^{20} \text{ cm}^{-3}$); sendo assim mais provável ocorrer o fenômeno de ressonância plasma. Segundo a teoria de Drude, a frequência (w_p) em que ocorre este fenômeno é dada por^[2]:

$$w_p^2 = \left(\frac{4\pi N e^2}{\epsilon_0 m^*} \right) \quad (32)$$

Onde : N é a concentração de elétrons livres.

A constante dielétrica complexa $\varepsilon(w)$, é dada por^[91]:

$$\varepsilon(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \quad (33)$$

Onde : λ_p é o comprimento de onda da oscilação plasma, e
 λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Assim, se $\varepsilon(w)$ é real e negativo ($w < w_p$, ou seja $\lambda > \lambda_p$), soluções da equação de onda decaem exponencialmente e a radiação não pode se propagar através dos filmes; consequentemente uma alta reflexão é esperada. Contudo, se $\varepsilon(w)$ é positivo ($w > w_p$, ou seja $\lambda < \lambda_p$), as soluções tornam-se oscilatórias e a radiação pode se propagar^[91].

A teoria de Drude, de forma geral, tem sido amplamente utilizada para explicar a reflexão no infravermelho de filmes finos de óxidos metálicos bons condutores (concentração de aproximadamente 10^{20} cm^{-3}). Filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ produzidos via sol-gel, utilizados em nossas medidas de reflexão (figura 31), possuem grãos pequenos (3-10 nm) e a resistividade é muito maior que a esperada para um bom condutor. Quando tratados termicamente de modo adequado, estes filmes apresentam, uma concentração máxima de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3} , valor este que levaria a um comprimento de onda referente a frequência de plasma de aproximadamente 19,7 μm , sendo este, muito superior ao intervalo considerado. Desta forma o uso desta teoria para explicar o aspecto da reflexão no iV deve ser feito com muito cuidado. A explicação mais provável da dependência da

intensidade de reflexão com a variação da porcentagem de Sb, vista na figura 31, está relacionada ao aumento da espessura dos filmes e deformações das superfícies que influenciam o sinal da reflexão. Outra possibilidade é a existência de uma grande quantidade de portadores livres na região neutra, dentro dos cristalitos, e então estes elétrons são responsáveis pela reflexão de acordo com a teoria de Drude. Neste caso, a alta resistividade é devido a baixa mobilidade, que vem de um intenso espalhamento no contorno de grão. Oxigênio adsorvido no contorno de grão aumenta a camada de depleção ao redor do contorno de grão, contribuindo significativamente para um aumento da resistividade.

V.2 – Propriedades Estruturais:

Segundo o trabalho de Lin e Wu^[37], propriedades estruturais de filmes finos de dióxido de estanho são fortemente influenciadas pelos dopantes e ainda, pelas condições de preparação das amostras. Nesta parte do capítulo, serão apresentados resultados de medidas de Difração de Raios-X (XRD), Reflexão Especular de Raios-X (RERX), bem como, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da seção transversal e análises de EDS; feitas em filmes finos produzidos pelos procedimentos PI e PIV.

V.2.1 – Análises de XRD:

As análises de XRD nos filmes finos, foram realizadas com o uso de um difratômetro Rigaku com o objetivo de investigar as estrutura das camadas

depositadas por diferentes procedimentos. Radiação de $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 0,154 nm foi utilizada nas medidas. Pode ser visto na figura 32, em análises de XRD, que os filmes crescidos por PI de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, possuem a estrutura da cassiterita (que tem seus picos representados no detalhe da figura).

Para poucas quantidades de Sb, em filmes finos de SnO_2 feitos pelo procedimento I, é quase imperceptível a presença do dopante em caracterizações estruturais por análises de XRD (fig. 32). Contudo, na literatura^[47] há relatos de que o aumento da adição de dopantes, acarreta uma diminuição na condutividade, transparência ótica e na cristalinidade dos filmes. Na tabela I, estão descritos os valores experimentais obtidos para os espaçamentos interplanares e consequentes, índices de Müller das análises mostradas na fig.32.

Figura 32 : Medidas de XRD para filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ feitos por PI. As curvas foram separadas apenas para melhor visualização. A figura mostra claramente, que os filmes apresentam a estrutura da cassiterita, independente da dopagem. As amostras usadas nestas medidas, tem 30 depósitos feitos por PI e são tratadas a 500 °C por 1 hora em ar, antes de efetuar as caracterizações descritas. No detalhe da figura, estão representados os picos para a estrutura da cassiterita, obtidos por difração de raios-X [ref. 13].

Tabela I : Valores de d , (hkl) e os desvios relativos para análises de XRD em filmes feitos por PI. Nesta tabela estão descritos os espaçamentos interplanares e os índices de Müller, para análises de XRD de filmes de SnO_2 não dopados e dopados com Sb, crescidos pelo procedimento I. Os valores descritos são referentes aos picos medidos na fig.32, não há distinção entre os diferentes tipos de amostras. O desvio é calculado com base no detalhe da figura 32 [ref. 13].

d (Å)	hkl	DESVIO (%)
3,352	110	0,03
2,644	101	0,00
2,115	210	0,23
1,766	211	0,05
1,439	112	0,00
1,316	202	0,45

De acordo com Kim et al^[48], o tratamento térmico a altas temperaturas (500°C ou superiores) é fundamentalmente importante na definição da cristalinidade dos filmes. Neste contexto, foram realizadas medidas de XRD em filmes finos de SnO_2 , crescidos pelo procedimento IV. Estes filmes foram preparados com 30 depósitos, e as análises de difração foram efetuadas em amostras tratadas a 500 °C por 1 hora (em ar), e não tratadas termicamente; o resultado pode ser visto na figura 33.

Figura 33 : Importância do tratamento térmico na cristalinidade dos filmes. Esta figura mostra uma comparação entre análises de XRD feitas em filmes finos de SnO₂ crescidos por PIV não tratadas, e tratadas termicamente (500 °C por 1 hora em ar). Pode ser visto que o tratamento melhora a cristalização dos filmes, tornando os picos de difração (posições da estrutura cassiterita) mais claros.

Os picos de difração provenientes da estrutura cristalina do tipo rutilo (cassiterita), tornam-se mais intensos em amostras de dióxido de estanho tratadas termicamente^[12]. Desta forma, e de acordo com os resultados mostrados na fig. 33, pode ser observada a importância do tratamento térmico para a cristalinidade dos filmes.

Os efeitos da dopagem nas propriedades estruturais dos filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, tem sido bastante estudados em tempos recentes^[37,48]. Citando por exemplo, o caso de filmes dopados com antimônio produzidos por CVD ^[48], o aumento da quantidade de dopante induz uma diminuição na intensidade dos picos de difração, indicando assim, que a cristalinidade da estrutura de SnO_2 é prejudicada pela presença de altas concentrações de Sb, o qual pode existir como Sb^{+3} e Sb^{+5} em solução sólida, conforme já discutido. Assim, quando são incorporados na rede cristalina em sítios substitucionais a átomos de Sn, podem gerar vacâncias e distorções na rede. Contudo, especificamente para filmes produzidos pelo processo sol-gel, não tem sido reportados mudanças na cristalinidade dos filmes com o aumento da quantidade de Sb^[37].

Sendo assim, o método de preparação e consequentemente, tratamento térmico empregados nas amostras são fundamentais para as caracterizações estruturais das mesmas, independente da serem ou não dopadas. Neste contexto, os resultados apresentados na figura 34, confirmam este fato. Nesta figura, são mostradas medidas de XRD em filmes finos de SnO_2 não dopados e dopados com Sb, crescidos pelo procedimento IV; bem como, os valores das distâncias interplanares e índices de Müller e os desvios relativos (em relação a ref.13) obtidos nestas análises, estão descritos na tabela II.

Pode ser observado que em amostras produzidas por PIV (fig.34), a presença do dopante diminui a intensidade e alarga os picos de cassiterita em regiões de baixos ângulos de espalhamento. Este fato pode estar relacionado com os efeitos dos tratamentos intermediários a altas temperaturas na formação destes filmes; e em síntese, representa a melhor incorporação de antimônio e consequentemente, pequenas mudanças estruturais na rede de SnO_2 . Já no PI, a influência do dopante

não é observada com clareza, uma vez que a intensidade dos picos é praticamente inalterada com a presença do dopante.

Figura 34 : Medidas de XRD para filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ feitos por PIV. A figura mostra claramente, que os filmes apresentam a estrutura da cassiterita, independente da dopagem. As amostras usadas nestas medidas, tem 30 depósitos e foram elaboradas por PIV e então tratadas a 500°C por 1 hora em ar, antes de efetuar as caracterizações descritas. No detalhe – picos para a estrutura da cassiterita, obtidos por medidas de difração de raios-X [Ref. 13].

Tabela II : *Valores de d , (hkl) e desvio relativo para análises de XRD em filmes feitos por PIV. Nesta tabela estão descritos os espaçamentos interplanares e os índices de Müller, para análises de XRD de filmes de SnO_2 não dopados e dopados com Sb, crescidos pelo procedimento IV. Os desvios são calculados em relação aos valores obtidos no detalhe da fig. 34 [Ref. 13].*

d (Å)	hkl	DESVIO (%)
3,352	110	0,03
2,664	101	0,00
1,766	211	0,05
1,431	112	0,55
1,316	202	0,45

V.2.2 – Análises de RERX e MEV:

A técnica de Reflexão Especular de Raios-X (RERX) foi utilizada para estudar as particularidades microestruturais de filmes finos de SnO_2 crescidos via SGDC por PI e PIV. Informações tais como espessura das camadas, densidade aparente e rugosidade da superfície de interfaces dos filmes^[84], foram extraídas por meio de ajustes entre dados experimentais e curvas teóricas (eq. 24). As curvas teóricas são obtidas empregando-se o programa REFSIMUL, desenvolvido pela

SIEMENS, que faz uso do formalismo proposto por Névod e Croce em seu funcionamento^[92].

Em síntese, o processo de simulação usado neste programa é basicamente entrar com valores microestruturais previstos para a camada de dióxido de estanho (rugosidade, densidade e espessura) no caso estudado, e dados sobre a rugosidade e densidade do substrato; e então, aplicar refinamentos matemáticos (como Método Monte Carlo) em um cálculo para se ajustar as curvas teóricas às experimentais. É importante citar que inicialmente, foi feita uma tentativa de simular as curvas teóricas usando um modelo de uma única camada por filme nos parâmetros de entrada do programa. Contudo, este procedimento não proporcionou a reprodução de franjas de interferências construtivas em regiões de ângulos maiores. O melhor ajuste para a simulação das curvas teóricas em relação as experimentais, foi supor a existência de uma camada superficial muito fina de filme; assim, foram introduzidos dados de duas camadas de SnO₂ para realizar as simulações das medidas de RERX mostradas neste capítulo.

Os resultados referentes as medidas de RERX para filmes finos com 1 depósito feitos pelo procedimento I, pode ser vista na figura 35. Nesta figura, as curvas teóricas obtidas pelo programa estão representadas por círculos e as experimentais por linhas contínuas. Os parâmetros de ajustes obtidos entre as curvas estão sintetizados na tabela III. A densidade ($\rho = 2,226 \text{ g.cm}^{-3}$) e a rugosidade ($\sigma = 1,5 \text{ nm}$) para o substrato de vidro, foram mantidos constantes durante as simulações.

Figura 35 : Curvas de REX obtidas para amostras produzidas por PI. Os filmes com concentrações variadas de Sb, foram preparados com 1 depósito pela técnica de molhamento a uma velocidade de emersão de 10 cm/min. A separação das curvas para cada concentração analisada, foi feita apenas para melhor visualização.

De acordo com os parâmetros obtidos pela simulação mostrada na figura 35, os filmes finos elaborados por PI apresentam em média uma espessura de 15,42 nm, rugosidade da interface entre camada de filme e substrato de 2,052 nm e densidade aparente de $3,68 \text{ g.cm}^{-3}$. O baixo valor encontrado para a densidade aparente média dos filmes, quando comparado com dióxido de estanho monocristalino ($\rho = 7,00 \text{ g.cm}^{-3}$), indica a presença de uma alta porosidade ($\cong 47\%$) presente na estruturas das amostras analisadas. Em um trabalho similar^[43], foi encontrado cerca de 44% de poros em filmes finos crescidos por sol-gel dip-coating, valor obtido por medidas simuladas de REX. Segundo Aegerter et al^[52], as particularidades estruturais dos

filmes finos produzidos por sol-gel dependem, principalmente das técnicas de deposição empregadas. Assim, filmes depositados por spray-coating, por exemplo, são caracterizados pela presença de grandes aglomerados de cristalitos, o que possibilita uma menor porosidade da superfície e, conseqüentemente, maior mobilidade eletrônica quando comparados com os preparados por dip-coating. Estes últimos, são formados por pequenos cristalitos (3-10 nm), e este tamanho reduzido dos cristalitos propicia a formação de uma alta quantidade de poros e uma menor mobilidade eletrônica.

Tabela III : *Espessura, Rugosidade e Densidade Aparente para filmes feitos por PI. A camada 1 (cam1) descrita na tabela foi usada para se obter um melhor ajuste das curvas de RERX. Já a camada 2 (cam2) representa os filmes finos (1 depósito) de SnO₂:Sb usados nas medidas. As rugosidades encontradas são referentes as interfaces filme/ar (cam1) e substrato/filme (cam2), sendo estes últimos usados para se obter a rugosidade média.*

% Sb	Espessura (nm)		Rugosidade (nm)		Densidade (g.cm ⁻³)	
	Cam1	Cam2	Cam1	Cam2	Cam1	Cam2
1,5	1,004	15,66	0,504	1,952	1,212	3,498
2,0	0,734	12,06	0,411	2,884	1,184	3,559
2,5	0,525	14,02	0,473	1,708	1,260	3,811
3,0	0,483	18,99	0,781	2,773	1,398	3,586
3,5	0,489	17,63	0,034	1,962	1,339	3,805
4,0	0,466	13,35	0,018	1,653	0,994	3,777

Na figura 36, pode ser visto as curvas de RERX obtidas para filmes finos de SnO₂ e SnO₂:Sb preparados pelo procedimento IV. As amostras usadas neste caso, foram feitas com 3 emersões com uma velocidade de 10 cm/min para cada depósito.

Da mesma forma que as medidas mostradas anteriormente, a densidade ($\rho = 2,226 \text{ g.cm}^{-3}$) e a rugosidade ($\sigma = 1,5 \text{ nm}$) para o substrato de vidro, foram mantidos constantes. Os parâmetros de ajustes obtidos, neste caso, são mostrados na tabela IV.

Figura 36 : Curvas de RERX obtidas para amostras crescidas por PIV. Os filmes finos de SnO_2 e SnO_2 dopados com concentrações variadas de Sb, foram preparados com 3 depósitos pela técnica de molhamento a uma velocidade de emersão de 10 cm/min. A separação das curvas para cada concentração analisada, foi feita apenas para melhorar a visualização das mesmas.

De acordo com os parâmetros de ajustes obtidos na simulação mostrada na figura 36, indicados na tabela IV, a espessura média dos filmes com 3 depósitos tem um valor médio de aproximadamente 21 nm (7 nm por camada de depósito), além disso, pode ser observado que com o aumento da concentração de Sb, os filmes

elaborados por PIV tornam-se mais espessos, fato este concordante com a literatura^[2]. Já uma densidade aparente média de $4,65 \text{ g.cm}^{-3}$ encontrada para este caso, indica uma porosidade de aproximadamente 33,5% presente. A rugosidade da interface da camada 2 (substrato/filme) também aumenta quanto maior for a quantidade de antimônio.

Tabela IV : *Espessura, Rugosidade e Densidade Aparente para filmes feitos por PIV. A camada 1 (cam1) descrita na tabela foi usada para se obter um melhor ajuste das curvas de RERX. Já a camada 2 (cam2) representa os filmes finos (3 depósitos) de SnO_2 não dopados e dopados com Sb, usados nas medidas. As rugosidades encontradas são referentes as interfaces filme/ar (cam1) e substrato/filme (cam2). Pode ser observado pelos dados obtidos, que o aumento na concentração de Sb promove a formação de filmes mais espessos.*

Amostra	Espessura (nm)		Rugosidade (nm)		Densidade (g.cm^{-3})	
	Cam1	Cam2	Cam1	Cam2	Cam1	Cam2
SnO_2	0,849	17,58	0,060	1,388	1,338	4,739
$\text{SnO}_2:1,5\%\text{Sb}$	0,973	19,87	0,785	1,106	1,989	4,691
$\text{SnO}_2:3,0\%\text{Sb}$	1,061	22,60	0,436	1,150	1,773	4,618
$\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$	1,005	23,09	0,008	1,187	1,447	4,554

Comparando os dados obtidos por RERX para filmes preparados pelos dois procedimentos estudados, pode ser visto que a calcinação a 400°C promovida entre cada camada de depósito pelo procedimento IV, pode fornecer diferenças microestruturais consideráveis. Inicialmente, a influência da temperatura se dá na forma das franjas de interferência construtivas presentes nas curvas experimentais obtidas e conseqüentemente, nos valores de ajustes obtidos. As amostras feitas por PIV, apresentam uma maior amplitude para as franjas de interferência, que aquelas

feitas por PI; este fato, segundo o modelo de Nevót e Croce acarreta na formação de interfaces filme-substrato menos rugosas. Em relação a densidade aparente, o tratamento térmico promove a formação de uma menor quantidade de poros (33% - PIV e 47% - PI), já que favorece uma melhor cristalinidade da superfície dos filmes policristalinos. Além disso, a menor espessura é também consistente com a menor porosidade, ou seja, os filmes estão mais compactos.

Como foi mencionado no capítulo I deste trabalho, a temperatura é inversamente proporcional à espessura de filmes feitos por SGDC. Neste contexto, podemos observar a coerência das medidas de RERX para as espessuras médias obtidas entre ambos os procedimentos. Extrapolando os valores de espessura obtidos em filmes com 1 depósito (PI) e 3 depósitos (PIV), para filmes com 30 depósitos encontramos valores médios de espessura de 450 nm (PI) e 210 nm (PIV), respectivamente; sendo assim, filmes tratados a altas temperaturas, já durante sua formação, se mostram mais finos. Como pode ser notado, esta extrapolação linear entre número de depósitos e espessura das camadas, mostra-se ser uma análise fundamentalmente qualitativa; contudo, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal de amostras com 50 depósitos, com o objetivo de confirmar o efeito de método de preparação nas espessuras dos filmes encontrado em medidas de RERX.

Assim, uma caracterização morfológica dos filmes foi realizada na seção transversal de amostras de $\text{SnO}_2:1,5\%\text{Sb}$, preparadas por ambos os procedimentos analisados (PI e PIV) por MEV. Os resultados destas análises podem ser vistos, respectivamente nas figuras 37 e 38.

(a)

(b)

Figura 37 : Micrografias referentes às análises de MEV para filme crescido por PI. Para estas medidas foi usado uma amostra de $\text{SnO}_2:1,5\%\text{Sb}$. Resultados destas análises indicam que uma espessura de filme de cerca de 400nm.

(a)

(b)

Figura 38 : Micrografias referentes às análises de MEV para filme crescido por PIV. Para estas medidas foi usado uma amostra de $\text{SnO}_2:1,5\%\text{Sb}$. Resultados destas análises indicam que uma espessura de filme de cerca de 300nm.

Assim, pode ser observado pelas análises de MEV uma concordância com os resultados obtidos por RERX; ou seja, a temperatura influencia de forma considerável a espessura dos filmes elaborados pela técnica de molhamento. Filmes produzidos com o uso de baixas temperaturas (procedimento I) em sua formação, são mais espessos que aqueles que sofrem calcinações a temperaturas mais elevadas durante o crescimento das camadas (procedimento IV). Além disso, comparações entre estas duas técnicas de caracterização, concordam com o fato de que filmes finos feitos por PIV são mais homogêneos que aqueles elaborados por PI. Resultados de RERX em filmes com 3 depósitos (PIV) indicam, como já mostrado, uma espessura média de 7,0 nm por camada; sendo que as micrografias de MEV feitas para filmes crescidos pelo mesmo procedimento com um número maior de depósitos (50), indicam para uma espessura média 300 nm, ou seja, aproximadamente 6,0 nm para cada camada. Já, para os filmes formados por PI, medidas de RERX medem uma espessura de 15 nm por camada, e em caracterizações por MEV, aproximadamente 8,0 nm. Assim, a concordância dos resultados de espessura obtidos por diferentes técnicas se caracterizam, para filmes com um número de depósitos diferentes preparados por PIV, confirmam a hipótese de que os tratamentos intermediários usados por este método, promovem a formação de filmes com uma aparência mais homogênea (melhorando a transparência ótica) e ainda uma relação praticamente linear, entre espessura e número de depósitos. De forma contrária, amostras formadas por PI, não apresentam esta relação linear; isto pode ocorrer devido ao fato de que as camadas que possuem maior porosidade (47%), vão se tornando mais compactas a medida que o número de depósitos cresce. Com isso, a aparência dos filmes é pior, concordante com uma diminuição na transparência ótica.

V.2.3 – Análises de EDS :

Microanálises por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), foram feitas em amostras dopadas com antimônio, crescidas pelo procedimento IV com o intuito de se verificar a composição de cada um dos elementos presentes. A técnica de EDS acoplada ao MEV, formam um sistema ideal para este tipo de caracterização. A base do funcionamento de medidas por EDS é impulsionar um feixe eletrônico para excitar os átomos constituintes da amostra em questão. Assim, quando os átomos da amostra relaxam, emitem raios-x.

Os resultados obtidos por esta técnica para filmes de $\text{SnO}_2:1,5\% \text{ Sb}$ e $\text{SnO}_2:4\% \text{ Sb}$, são mostrados respectivamente, nas figuras 39 e 40. É importante salientar que as medidas indicadas nestas figuras, foram feitas na superfície das amostras. Comparando as análises feitas nestas figuras observamos que houve um aumento na concentração de Sn e uma pequena diminuição na concentração de oxigênio entre os filmes $\text{SnO}_2:1,5\% \text{ Sb}$ e $\text{SnO}_2:4,0\% \text{ Sb}$, contudo não foi detectada a presença de antimônio em nenhum dos casos. Além disso, devido à pequena espessura do filme, o feixe de elétrons atravessou-o, detectando basicamente o substrato de vidro borossilicato. Os picos de ouro em ambos os casos, são devido à preparação das amostras. Esta espessura fina dos filmes, permite apenas uma avaliação qualitativa dos elementos presentes. Átomos de Sb ainda que não detectados, devem estar presentes nos filmes, porém a análise de EDS não conseguiu detectar sua concentração, que muito provavelmente deve ser menor que aquela da solução.

Figura 39 : Resultados de EDS para amostra de $\text{SnO}_2:1,5\%\text{Sb}$. Os picos de ouro são provenientes da preparação das amostras para as medidas. Neste caso, foram detectados cerca de 26,27% de Sn no total da microanálise. Não foi detectado a presença de antimônio nesta análise; isto talvez se deva ao fato de que a amostra era muito fina e o feixe de elétrons atravessou-a, obtendo maiores quantidade de elementos componentes do vidro.

Figura 40 : Resultados de EDS para amostra de $\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$. Neste caso, foram detectados cerca de 34,41% Sn do total da micrianálise. Os picos de ouro são provenientes da preparação das amostras para as medidas. Devido a pequena espessura da amostra, o feixe de elétrons atravessou-a, obtendo maiores quantidade de elementos componentes do vidro (Si) e praticamente não detectando a presença de Sb.

V.3 – Propriedades Elétricas :

As propriedades elétricas dos filmes finos de óxidos metálicos dependem do método como são preparados. No caso de filmes finos de SnO_2 produzidos pela técnica de molhamento, suas propriedades se baseiam principalmente, na morfologia e estequiometria das camadas, além de natureza e níveis de átomos dopantes. De acordo com Gasparo et al^[51], o pequeno tamanho dos cristalitos e acima de tudo, a estrutura de poros observados em camadas simples de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ feitas por SGDC, contribuem para um menor valor de densidade e mobilidade eletrônica presentes nos filmes e conseqüentemente, para um aumento na resistividade dos mesmos quando comparados com aqueles elaborados por spray-coating, por exemplo. Já para camadas múltiplas de depósitos por molhamento, há um aumento geral da espessura dos filmes. Este aumento, promove a formação de um material mais denso, resultando em uma menor resistividade. Oxigênio adsorvido no contorno de grão dos cristalitos constituintes dos filmes, favorece o aumento desta resistividade, conforme já discutido.

Em uma tentativa de se caracterizar as propriedades elétricas dos filmes crescidos pelos diferentes procedimentos propostos, iniciamos o trabalho averiguando a importância do tratamento térmico na difusão dos contatos de In evaporados nas amostras para efetuar as medidas elétricas. Resultados obtidos por medidas de corrente em função da voltagem para uma amostra de $\text{SnO}_2\text{:3,0\%Sb}$ feita por PI, podem ser observados na figura 41. Nesta figura a análise feita envolve medidas de resistência em diferentes posições da amostra, antes e depois do tratamento térmico dos contatos, conforme as posições esquematizadas no detalhe do canto superior esquerdo.

Figura 41 : Voltagem X Corrente em relação ao tratamento térmico dos contatos. Nesta figura, as medidas foram efetuadas antes e depois do tratamento térmico dos contatos (150°C) de In, evaporados em diferentes posições da amostra esquematizadas no detalhe superior direito da figura e estão representadas por 1, 2, 3, 4. No detalhe inferior direito da figura estão as medidas obtidas na relação dos contatos 1-2, antes (—) e depois (—) do tratamento térmico. As medidas encontradas entre os contatos 2-3 antes (□) e depois (■) do tratamento, como também entre os contatos 3-4 antes (○) e depois (●) do tratamento, estão representadas na figura principal. As resistências entre os contatos 2-3 e 3-4, tornam-se praticamente as mesmas depois da difusão de In promovida pelo tratamento térmico.

De acordo com os resultados esquematizados na fig. 41, antes do tratamento térmico dos contatos a resistência entre os contatos 2-3 tinha um valor de $10,01\text{ M}\Omega$ e entre os contatos 3-4, o valor era de $0,42\text{ M}\Omega$. Como pode ser visto na figura de corrente-voltagem, as resistências obtidas entre os contatos 2-3 e 3-4 assumem

Figura 41 : Voltagem X Corrente em relação ao tratamento térmico dos contatos. Nesta figura, as medidas foram efetuadas antes e depois do tratamento térmico dos contatos (150°C) de In, evaporados em diferentes posições da amostra esquematizadas no detalhe superior direito da figura e estão representadas por 1, 2, 3, 4. No detalhe inferior direito da figura estão as medidas obtidas na relação dos contatos 1-2, antes (—) e depois (—) do tratamento térmico. As medidas encontradas entre os contatos 2-3 antes (□) e depois (■) do tratamento, como também entre os contatos 3-4 antes (○) e depois (●) do tratamento, estão representadas na figura principal. As resistências entre os contatos 2-3 e 3-4, tornam-se praticamente as mesmas depois da difusão de In promovida pelo tratamento térmico.

De acordo com os resultados esquematizados na fig. 41, antes do tratamento térmico dos contatos a resistência entre os contatos 2-3 tinha um valor de $10,01\text{ M}\Omega$ e entre os contatos 3-4, o valor era de $0,42\text{ M}\Omega$. Como pode ser visto na figura de corrente-voltagem, as resistências obtidas entre os contatos 2-3 e 3-4 assumem

praticamente os mesmos valores (10 M Ω) após o tratamento térmico (150°C) dos contatos de In feitos em ar. Isto mostra que o tratamento térmico dos contatos é fundamental, pois permite a difusão do metal (In) para dentro da amostra. Observa-se também maior homogeneidade na resistência ao longo do filme após este tratamento térmico. Apesar de sermos levados a acreditar que este efeito é advindo de uma melhor distribuição do dopante, este provavelmente não é o caso, já que 150°C é um valor muito baixo para que isso ocorra.

No detalhe da parte inferior direita da figura 41, vemos medidas de voltagem em função da corrente para os contatos evaporados na região da borda da amostra (contatos 1-2). Nesta região, devido ao próprio método de crescimento das amostras (“dip-coating”) já discutido, os filmes apresentam aparência e propriedades diversificadas. Antes do tratamento térmico dos contatos 1-2, o valor de resistência era de 18,0 K Ω ; com o tratamento este valor passou a ser 4,5 K Ω . As dimensões da amostra utilizada nestas medidas eram de 450 nm de espessura, 7 mm de distância entre os contatos, e 5 mm de largura. O tratamento térmico dos contatos na região da borda influencia de maneira análoga às demais regiões de estudo, sendo fundamental para uma boa difusão do metal, culminando com uma melhora na condutividade da amostra.

Dando continuidade ao estudo da importância do tratamento térmico, realizamos medidas elétricas em diferentes posições das amostras, como mostra a figura 42. Os índices 1, 2, 3, 4 representam estas diferentes posições. Foram feitas medidas de resistência em função do tratamento térmico das amostras, feitos em diferentes atmosferas (ar, vácuo e N₂) a 500°C por 1 hora; relacionando também os diversos procedimentos de preparação dos filmes propostos, em forma de resistividade na Tabela V.

Figura 42 : Esquematização das diferentes posições das amostras usadas consideradas nas medidas elétricas. As posições 1, 2, 3, 4 foram estudadas separadamente com a finalidade de se observar a homogeneidade dos procedimentos de preparação nas propriedades elétricas.

Tabela V : Análises das condições atmosféricas de tratamento térmico na condutividade dos filmes elaborados por PI . As amostras utilizadas nestas medidas foram crescidas com 30 depósitos; e todas foram tratadas a 500 °C por 1 hora. A tabela mostra as resistividades obtidas em cada condição de tratamento estudada. As resistividades foram descritas com índices ρ_n onde n representa as diferentes posições de uma mesma amostra, posições estas, ilustradas na figura 42. A espessura é obtida a partir de extrapolações de RERX (espessura (e) = 450 nm).

AMOSTRA	RESISTIVIDADE $\Omega.cm$	CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DOS CONTATOS	CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS
SnO ₂	$\rho_1 = 1,764 \times 10^3$	150°C (em ar)	Atmosfera de N ₂
SnO ₂	$\rho_1 = 3,497 \times 10^2$	150°C (em vácuo)	Atmosfera de N ₂
SnO ₂ : 3,5%Sb	$\rho_1 = 1,144 \times 10^0$ $\rho_2 = 6,306 \times 10^2$ $\rho_3 = 2,646 \times 10^1$	Sem tratamento	Atmosfera de N ₂
SnO ₂ + 3,5%Sb	$\rho_1 = 2,709 \times 10^{-1}$ $\rho_2 = 6,300 \times 10^2$ $\rho_3 = 6,230 \times 10^2$	150°C (em ar)	Atmosfera de N ₂
SnO ₂ : 4,0%Sb	$\rho_1 = 7,371 \times 10^0$	150°C (em ar)	Em ar
SnO ₂ : 4,0%Sb	$\rho_1 = 3,024 \times 10^0$	150°C (em vácuo)	Em vácuo

Pode ser observado pelos valores apresentados na tabela V, que amostras produzidas pelo procedimento I, apesar de terem uma boa coerência com relação às condições atmosféricas estudadas, ou seja, apresentam uma diminuição na resistividade quando tratadas em vácuo do que em ar, muito provavelmente devido a adsorção de oxigênio; possuem pouca homogeneidade, uma vez que para uma mesma amostra (posições diferentes 1, 2 e 3) encontramos vários valores de resistividades. A coerência em relação ao tratamento térmico pode ser verificada pela diminuição da resistência das amostras quando tratadas em vácuo, em relação ao tratamento em ar e N_2 . Como visto anteriormente, filmes crescidos por PI são mais espessos quando comparados com os demais procedimentos experimentais, acarretando em formação de filmes mais condutores. Além disso, os valores descritos na tabela V, mostram que a incorporação de Sb melhora a condutividade dos filmes, com previsto na literatura^[2]. Dando continuidade a esta análise da influência das condições atmosféricas de tratamento nas propriedades elétricas dos filmes aos demais procedimentos de crescimento propostos, a tabela VI apresenta valores de resistência para filmes elaborados pelos procedimentos intermediários (PII e PIII) estudados, em relação às condições de tratamento térmico.

Tabela VI : *Análises das condições atmosféricas de tratamento térmico na condutividade dos filmes elaborados por PII e PIII . As amostras de $\text{SnO}_2:1,5\%\text{Sb}$ utilizadas nestas medidas foram crescidas com 30 depósitos; e todas foram tratadas a 500°C por 1 hora. A tabela mostra as resistividades obtidas em cada condição de tratamento estudada. Os índices n , representando as posições de uma mesma amostra, ilustradas na figura 42. A espessura usada para as camadas foi de 210 nm.*

AMOSTRA	RESISTIVIDADE $\Omega.\text{cm}$	CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DOS CONTATOS	CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS
$\text{SnO}_2 : 1,5\%\text{Sb}$ PII	$\rho_1 = 1,352 \times 10^5$	150°C (em vácuo)	Sem tratamento
$\text{SnO}_2 : 1,5\%\text{Sb}$ PII	$\rho_1 = 4,998 \times 10^4$	200°C (em ar)	Em ar
$\text{SnO}_2 : 1,5\%\text{Sb}$ PII	$\rho_2 = 2,940 \times 10^6$	200°C (em vácuo)	Em vácuo
$\text{SnO}_2:1,5\%\text{Sb}$ PIII	$\rho_1 = 1,264 \times 10^4$	150°C (em vácuo)	Em vácuo
$\text{SnO}_2 : 1,5\%\text{Sb}$ PIII	$\rho_1 = 3,175 \times 10^3$	150°C (em vácuo)	Atmosfera de N_2

De acordo com os resultados mostrados na tabela VI, pode ser observado que filmes elaborados por PII e PIII são extremamente resistivos; daí o fato de não terem sido estudadas suas propriedades com maior profundidade neste trabalho, uma vez que o objetivo inicial era produzir filmes condutores transparentes. Assim, os altos valores de resistividade encontrados para amostras elaboradas por PII, podem ter ocorrido devido ao fato de alguma reação do detergente alcalino utilizado na preparação dos substratos, ou ainda por um problema de contaminação dos aparelhos utilizados, como por exemplo resíduos nas paredes do forno, uma vez que estes filmes foram produzidos em um forno de uso comum entre diversos estudantes. Já o

PIII se trata de um procedimento intermediário entre os PI e PIV propostos; contudo a calcinação sofrida nas amostras feitas por PIII, quando atingem 15 depósitos, mostrou pouca influência em relação a uma melhora nas propriedades elétricas quando comparados aos demais. Apesar de aparentarem uma melhor transparência da superfície do depósitos em relação aos feitos por PI, os filmes elaborados por PIII não foram analisados com mais cuidado por serem péssimos condutores.

Na tabela VII, pode ser visto uma análise similar as anteriores para condições atmosféricas de tratamento térmico de amostras crescidas pelo procedimento IV. Segundo os resultados indicados nesta tabela, pode ser visto que filmes produzidos por PIV, com tratamentos intermediários a altas temperaturas (400°C) ainda no processo de deposição das camadas, apesar de apresentarem uma maior transparência, são mais resistivos quando comparados com aqueles produzidos com tratamentos a baixas temperaturas (50°C – PI). Além disso, é observado que em amostras com a uma concentração razoável de dopantes (4,0% de Sb neste caso), a relação atmosfera de tratamento térmico e condutividade não apresenta uma linearidade em todos os casos. Amostras diferentes (indicadas na tabela VII) dopadas com a mesma concentração de antimônio, se comportam de formas diversificadas em relação a atmosfera de tratamento; assim, algumas melhoram a condutividade em vácuo; contudo, depois de certo tempo (algumas poucas horas) em contato com o ar a temperatura ambiente, estas amostras apresentam altos valores de resistividade (certas vezes maiores aos obtidos antes do tratamento em vácuo). Este fato pode estar relacionado à imprecisão nas condições experimentais, já que o tratamento em vácuo e a medida da resistência das amostras tratadas nestas condições não ocorre ao mesmo tempo. As amostras são tratadas a 500°C em vácuo e então resfriadas a temperatura ambiente, também em vácuo, para a realização das medidas.

Tabela VII : *Análises das condições atmosféricas de tratamento térmico na condutividade dos filmes elaborados por PIV . As amostras de $\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$ utilizadas nestas medidas foram crescidas com 30 depósitos; e todas foram tratadas a 500°C por 1 hora. Os índices n , representando as posições de uma mesma amostra, ilustradas na figura 42. A espessura é obtida a partir de extrapolações de REX (espessura $(e) = 210\text{ nm}$).*

AMOSTRA	RESISTIVIDADE $\Omega.\text{cm}$	CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DOS CONTATOS	CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS
$\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$	$\rho_1 = 1,764 \times 10^2$	150°C (em ar)	Atmosfera de N_2
$\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$	$\rho_1 = 1,147 \times 10^2$	150°C (em vácuo)	Atmosfera de N_2
$\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$	$\rho_1 = 4,057 \times 10^0$	150°C (em vácuo)	Em vácuo
$\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$	$\rho_1 = 2,940 \times 10^3$	150°C (em vácuo)	Em ar

Em síntese, os resultados encontrados por estas análises em todos os procedimentos de preparação propostos, não são ainda conclusivos; uma vez que é conhecido o fato que a condutividade de SnO_2 melhora devido principalmente, a ausência de oxigênio e mudanças estequiométricas, e ainda pela adição de átomos dopantes. Contudo, mudanças no estado de oxidação de Sb provocadas talvez pelas altas temperaturas intermediárias usadas no procedimento IV, por exemplo, como também o fato de que a razão entre $\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}^{+5}$ é variável com o tempo^[55]; tornam esta análise complexa. É importante salientar que esta relação de variação de

condutividade com a atmosfera específica de tratamento térmico, deverá ser o objetivo de outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa.

V.3.1 Efeito da dopagem com Sb na condutividade dos filmes

Sabemos que a introdução de elementos pentavalentes, tais como Sb^{+5} ou F^{+5} , na rede de dióxido de estanho propicia a princípio, uma melhora na condutividade do tipo-n^[2]. Sendo assim, foram calculadas resistividades, por meio de medidas resistência e graficados em função da temperatura na figura 43.

Figura 43 : Influência da dopagem com Sb na condutividade de SnO_2 . A figura mostra resultados de resistividade em função da temperatura para filmes de dióxido de estanho não dopado e dopados com Sb. Pode ser observado que a dopagem melhora a condutividade dos filmes. As amostras foram tratadas a 500°C em ar por 1 hora.

Os resultados apresentados na figura 43, confirmam a hipótese de que a dopagem melhora a concentração de portadores livres, tornando as amostras menos resistivas e consequentemente, melhorando a condutividade. Um gráfico de Arrhenius destas curvas, resultam em energias de ativação de 144 meV, 42 meV e 38 meV para os níveis mais profundos, respectivamente de SnO_2 não dopado, $\text{SnO}_2:3,5\%\text{Sb}$ e $\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$. Os valores mais baixos estão em bom acordo com nível raso de doadores da dopagem com antimônio e o nível mais profundo está em acordo com vacâncias de oxigênio^[93]. De acordo com Samson et al^[94] as vacâncias duplamente ionizadas são consideradas responsáveis pelo aprisionamento de elétrons. Neste caso, os valores obtidos poderiam estar relacionados ao primeiro estado ionizado de vacâncias de oxigênio (30 meV) e o mais profundo ao segundo nível ionizado de vacâncias de oxigênio^[93]. Visto que nossas amostras não dopadas não apresentam um nível mais raso aproximadamente em 30 meV, acreditamos que de fato 144 meV corresponde ao nível de vacâncias de oxigênio e 38 meV-42 meV é o nível de doador ionizado de Sb. Quanto maior a concentração de Sb, mais raso é o nível.

Contudo, neste nível de dopagem alta, o filme semicondutor deveria ser completamente degenerado e nenhuma variação de resistividade com temperatura deveria ser observada. Haveria uma aproximação entre a banda de condução e o nível de doadores. O cálculo da energia de ativação significa que somente uns poucos dopantes contribuem para condução, e o nível doador permanece separado da banda de condução. Logo, existe um outro defeito provavelmente relacionado ao aprisionamento de oxigênio no contorno de grão, que poderia ser responsável pelo aprisionamento de elétrons em SnO_2 dopado com Sb, diminuindo a condutividade.

V.3.3 – Considerações sobre os principais mecanismos de espalhamento eletrônico

Com o intuito de se verificar os principais mecanismos de espalhamento eletrônicos em filmes finos de SnO_2 , propostos pelo modelo descrito no capítulo II; foram calculadas a mobilidade eletrônica devido ao espalhamento na região interna do grão ou bulk (impurezas ionizadas e vibrações da rede), além da razão de cargas aprisionadas na região de depleção (X), para uma amostra de SnO_2 dopada com 3% de Sb; estes resultados foram graficados em função da temperatura e podem ser observados na figura 44. Já, a figura 45 mostra resultados de resistividade em função da temperatura, obtidos para uma amostra com a mesma concentração de antimônio. Além disso, esta figura traz ainda uma comparação entre estes valores experimentais de resistividade e aqueles obtidos devido as contribuições de contorno de grão e “bulk”, obtidas da simulação. Os resultados mostrados na fig. 45, são provenientes de medidas de resistência das amostras em função da temperatura, sem a influência de luz (medida no escuro) e com o efeito da incidência de uma luz com $\lambda = 315 \text{ nm}$.

Figura 44 : Aplicação do modelo para a condutividade dos filmes finos de SnO_2 . A figura mostra do lado esquerdo a mobilidade de bulk (μ_{bulk}), e do lado direito a razão de carga aprisionada (X), ambos estão graficados em função da temperatura, e foram calculados com o uso do modelo dos principais mecanismos de espalhamento eletrônico descrito no capítulo II, para uma amostra de SnO_2 dopada com 3% de Sb.

Figura 45 : Comparação entre valores experimentais de resistividade (ρ_{exp}) e os obtidos devido as contribuições de contorno de grão ($\rho_{\text{grão}}$) e “bulk” (ρ_{bulk}). Os resultados mostrados nesta figura, são provenientes de medidas de resistência de uma amostra de SnO_2 :3%Sb em função da temperatura. As medidas foram feitas no escuro e em presença de luz com $\lambda=315\text{nm}$.

A mobilidade bulk (μ_{bulk}), mostrada no eixo esquerdo da fig. 44, é dada por uma combinação entre os mecanismos de espalhamento polar ótico e de impurezas ionizadas. Como pode ser observada nesta figura, a contribuição desta mobilidade para a condutividade eletrônica é muito maior em regiões de altas temperaturas; sendo que nestas regiões o espalhamento polar ótico ou de vibração da rede (fônons) é o mecanismo dominante. No eixo direito desta mesma figura, pode ser observada a razão de cargas aprisionada (X) no contorno de grão; a qual é um dos principais fatores que influencia a condutividade segundo este modelo, visto na eq. 16 do capítulo II. Em temperaturas abaixo de aproximadamente 70K, os valores de X tornam-se muito baixos, o que significa que a contribuição da região “intergrão” para a resistividade torna-se menor. Então, devido à pequena intensidade de resistividade “intragrão”, a resistividade “intergrão” torna-se muito alta. Os baixos valores de X obtidos são, segundo o modelo adotado, provenientes de altos valores de concentração de portadores livres presentes nas amostras; o que representa um resultado inesperado, uma vez que se sabe que o aprisionamento de elétrons é mais efetivo a baixa temperatura, numa região neutra onde espalhamento devido às impurezas ionizadas é tão fortemente dominante quanto devido ao contorno de grão. Então, o cálculo à baixa temperatura precisa ser melhorado, razão pela qual não é mostrado nas figuras 44 e 45; sendo que seu refinamento, deverá ser participante dos estudos feitos por nosso grupo de pesquisa. De qualquer modo, os altos valores de X, representam que a adsorção de oxigênio entre grãos é um fator mais importante para a condutividade dos filmes finos feitos via sol-gel, do que os mecanismos de espalhamento de elétrons na porção cristalina dos filmes.

Os resultados apresentados na figura 45, mostram valores de resistividades experimentais graficados em função da temperatura, para uma amostra de

SnO₂:3%Sb no escuro e sobre a incidência de uma luz monocromática ($\lambda=315\text{nm}$). Segundo o modelo adotado, a resistividade experimental vem da soma ponderada da contribuição da resistividade do grão e da resistividade do bulk ($\rho = (1-X) \rho_{bulk} + X\rho_g$ - eq.16); e seu valor é sempre maior que a resistividade do bulk em todo o intervalo de temperatura estudado.

Usando este modelo, alguns cálculos similares^[95] foram feitos para uma amostra de SnO₂:2%Sb tratada termicamente em vácuo; e os resultados indicam que a concentração média de portadores (Na) é menor que a concentração na região neutra (Nd) em todo intervalo de temperatura estudada (80-250 K). O valor máximo calculado para Na é de $9,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, que corresponde a um valor para Nd de $1,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Esta diferença pode estar relacionada ao aprisionamento de carga na região de depleção devido a adsorção de oxigênio no contorno de grão. Uma diferença entre Na e Nd ainda maior talvez possa ser obtida com um refinamento do modelo, e assim haveria concordância com o comportamento da reflexão no infravermelho segundo a teoria de Drude.

O modelamento apresentado aqui representa uma proposta para melhorar nos cálculos da condutividade da amostra. Acreditamos que ainda pode ser melhorado, por exemplo introduzindo a porosidade nos cálculos; uma vez que foram encontradas altas concentrações de poros presentes em filmes finos elaborados por sol-gel dip-coating, para ambos os procedimentos I e IV, adotados para o crescimento dos filmes. Os resultados apresentados são apenas exemplos da grande flexibilidade que a simulação permite, e resultados conclusivos deverão ser obtidos em breve.

Conclusões Gerais:

Inicialmente, podemos concluir que variações em alguns parâmetros na técnica de deposição usada (“dip-coating”) no crescimento de filmes pelo processo sol-gel, como por exemplo a temperatura de secagem entre cada camada, provoca a formação de filmes com características e propriedades diferentes. Neste sentido, as amostras de SnO_2 não dopadas e dopadas com Sb, elaboradas com uma baixa temperatura de secagem (50°C) pelo procedimento I (PI) e aquelas feitas com uma alta temperatura de secagem (400°C) pelo procedimento IV (PIV), apresentaram principalmente as seguintes diferenças:

- Em características óticas : os filmes feitos por PIV tem maior transmissão e conseqüentemente, menor absorção ótica que aqueles feitos por PI. De forma geral, concluímos que isto se deve ao fato que altas temperaturas intermediárias feitas por PIV, contribuem para uma maior homogeneidade nos depósitos, formando filmes mais transparentes que por PI; além disso, acreditamos que a incorporação de Sb é melhor sentida em filmes feitos por PIV, uma vez que observamos mais claramente uma relação diretamente proporcional entre o aumento da quantidade de dopante e diminuição na transmissão ótica (principalmente no infravermelho) nestes filmes.
- Em características estruturais: Podemos verificar que os filmes feitos por PI são mais espessos e possuem uma maior quantidade de poros (47,0%) que aqueles feitos por PIV (33,5%). A concordância entre medidas experimentais de MEV e RERX feitos em amostras de ambos os procedimentos, permite que cheguemos a

conclusão que aqueles feitos por PIV são depositados de forma mais consistentes, sendo possível observar uma relação praticamente linear entre o número de depósitos e espessura dos filmes. Esta relação linear não é observada em filmes elaborados por PI, devido a grande quantidade de poros presentes, as múltiplas camadas de depósitos subsequentes aos depósitos iniciais provavelmente vão comprimindo os anteriores, tornando o filme proporcionalmente mais fino.

- Em características elétricas : Filmes feitos por ambos procedimentos estudados, tem suas propriedades elétricas mudadas em relação às condições atmosféricas de tratamento térmico (ar, vácuo e atmosfera de N_2), tempo de exposição (em ar) e adição de Sb a matriz de dióxido de estanho. Observamos que as mudanças no estado oxidação de Sb (Sb^{+3} e Sb^{+5}), podem ocorrer naturalmente devido ao tempo de exposição das amostras em ar ou ainda pela temperatura de tratamento empregada, de forma que melhorem ou piores as características elétricas dos filmes. As condições atmosféricas afetam a condutividade dos filmes uma vez que suas propriedades elétricas dependem principalmente de desvios na estrutura estequiométrica, provocados pela dopagem com antimônio e adsorção de oxigênio na superfície e contorno de grão.
- Para uma melhor comparação da influência dos métodos de preparação (procedimentos I e IV) em relação principalmente, às propriedades óticas e elétricas dos filmes, poderá ser visto no *Anexo A* o cálculo de alguns valores do fator de mérito (ϕ), que determina a eficiência de um filme condutor transparente (como apresentado no capítulo I), para amostras de $SnO_2:4\%Sb$ crescidas por PI e PIV.

De uma maneira geral, podemos concluir que o método de preparação afeta as características dos filmes finos de SnO_2 produzidos por sol-gel, formando filmes com

propriedades óticas, estruturais e elétricas diversificadas. Assim, a investigação dos efeitos de alguns parâmetros da técnica de deposição e da dopagem com Sb nas propriedades dos filmes, feitos neste trabalho de mestrado, se justifica a medida que em anos recentes tem crescido o interesse por materiais condutores transparentes, devido ao grande número de aplicações tecnológicas dos mesmos.

Neste sentido, a preparação de filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ pelo processo sol-gel *dip-coating*, produz filmes com boas características óticas, elétricas e estruturais, quando são usadas altas temperaturas de calcinação entre cada camada de depósito na formação dos mesmos. Desta forma, em relação aos métodos experimentais adotados neste trabalho para o crescimento das amostras, o procedimento IV é o mais adequado; uma vez que propicia a formação de filmes finos com melhores propriedades. Esperamos solucionar em breve, o problema da baixa condutividade.

Anexo A : Fator de Mérito dos Filmes Produzidos

Como foi apresentado no capítulo I, a eficiência de um filme condutor transparente pode ser determinada por um fator de mérito ϕ , dado pela relação entre a transmitância T e a resistência da superfície do filme R_s . De acordo com Arias, A.C.^[96], a resistência R_s é conhecida como sendo a razão entre a resistividade (ρ) e a espessura (e) do filme, definida da seguinte forma:

$$R_s = \frac{\rho}{e} = \frac{R \cdot d}{\ell} \quad (\Omega/\square) \quad (34)$$

onde: R representa a resistência da amostra em determinada temperatura;
 d é o comprimento do contato; e
 ℓ é a distância entre os contatos.

Desta maneira, pode ser observado na figura 46, um gráfico do fator de mérito ϕ em função do comprimento de onda λ , para amostras de SnO₂ dopadas com 4%Sb, crescidas pelos procedimentos I e IV. As amostras usadas foram feitas com 30 camadas e submetidas a um tratamento térmico de 500°C por 1 hora em vácuo. Os valores de resistência usados para o cálculo de R_s foram medidos a temperatura ambiente em ambas as amostras. Nesta condições, conforme mostrado nas tabelas V e VII do capítulo V, o filme produzido por PI, apresentou $\rho = 3,024.10^0 \Omega.cm$ e uma espessura de 450 nm (valor obtido pela extrapolação das medidas de RERX), enquanto que aquele feito por PIV, $\rho = 4,057.10^0 \Omega.cm$ e uma espessura de 210 nm (também obtido pela extrapolação das medidas de RERX). Desta forma, usando a eq.(34), os valores encontrados para R_s nos filmes feitos por

PI e PIV foram respectivamente, $R_{s(PI)} = 6,72 \cdot 10^4 \Omega/\square$ e $R_{s(PIV)} = 1,93 \cdot 10^5 \Omega/\square$. Em um trabalho similar, Sekhar et al^[39] estuda filmes finos de SnO_2 dopados com 4,5%F crescidos por “dip-coating” e encontra para amostras com uma única camada ($e = 580 \text{ nm}$) um valor de $R_s = 4,0 \cdot 10^4 \Omega/\square$, enquanto para filmes com múltiplas camadas ($e = 2,96 \mu\text{m}$) este valor é de $R_s = 81 \Omega/\square$. O trabalho ainda mostra valores típicos de ϕ esperados para filmes de $\text{SnO}_2:4,5\%\text{F}$, com uma transmitância de cerca de 85%; desta forma, para filmes com uma única camada, o fator de mérito (ϕ) é igual a $4,92 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ e para múltiplas camadas, $2,43 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$.

Figura 46 : Fator de mérito em função do comprimento de onda. A figura mostra valores de fator de mérito (ϕ) para amostras de $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ elaboradas pelos procedimentos I e IV. Como pode ser visto na figura, o filme crescido por PIV apresenta valores para ϕ superiores aqueles obtidos para o filme feito por PI em todo espectro estudado; evidenciando assim, a melhor qualidade das amostras feitas por PIV.

Em nosso caso, as amostras feitas por ambos procedimentos (I e IV) são extremamente finas e, como pode ser visto na figura 46, em certas regiões do espectro, o fator de mérito obtido é da ordem dos valores encontrados por Sekhar em amostras com uma única camada de depósito. Com a finalidade de melhorar a comparação da influência dos métodos de preparação com relação as propriedades óticas e elétricas dos filmes, estão esquematizados na Tabela VIII alguns valores do fator de mérito (ϕ) para certas regiões do espectro mostradas na figura 46, para o caso dos filmes de $\text{SnO}_2:4\%\text{Sb}$ feitos por PI e PIV.

Tabela VIII : Valores de Transmitância (T), e Fator de Mérito (ϕ) para filmes finos de SnO_2 dopados com 4% de Sb, crescidos pelos procedimentos I (PI) e IV(PIV), em certas regiões do espectro analisado.

λ (nm)	PI	PIV	PI	PIV
	T(%)	T(%)	$\phi \Omega^{-1}$	$\phi \Omega^{-1}$
350	58,02	79,64	$5,45.10^{-8}$	$5,30.10^{-7}$
500	73,18	85,18	$4,98.10^{-7}$	$1,04.10^{-6}$
700	71,97	89,06	$5,56.10^{-7}$	$1,62.10^{-6}$

De uma maneira geral, filmes finos de óxidos metálicos produzidos por sol-gel *dip-coating* são caracterizados por uma alta porosidade devido ao tamanho reduzido dos cristalitos formados por esta técnica, e conseqüentemente, uma alta

resistência da superfície (R_s); este fato é compensado por uma alta transmitância ótica para se obter um bom filme condutor transparente. Assim, pelos valores indicados na Tabela VIII, podemos ver que o filme produzido por PIV, apesar de ser mais fino e conseqüentemente mais resistivo que aquele crescido por PI, apresenta maior transmitância, sendo mais eficiente em termos de um condutor transparente, uma vez que apresenta uma maior figura de mérito.

Desta forma, confirmamos o fato de que o procedimento adotado neste trabalho para a técnica de molhamento, que faz uso de altas temperaturas de secagem (400°C) entre cada camada de formação das amostras (PIV), promove a formação de filmes finos com melhores propriedades quando comparados aos produzidos por PI. As repetidas calcinações a altas temperaturas adotadas por PIV, propicia a deposição de camadas mais homogêneas, e conseqüentemente a produção de filmes menos porosos e mais transparentes.

Propostas de trabalhos futuros:

Dando continuidade a proposta realizada neste trabalho, ainda é interessante uma investigação mais detalhada de alguns parâmetros, tais como:

- Verificar as diferenças nas propriedades dos filmes finos de SnO_2 via sol-gel por técnicas de deposição variadas, tais como spray-coating, spin-coating e dip-coating.
- Fazer uma caracterização eletro-ótica das amostras em regiões de baixas temperaturas (10-70K), com medidas de fotocondutividade.
- Realizar um estudo mais profundo entre o comportamento elétrico dos filmes finos de SnO_2 não dopados e dopados com Sb e as condições de tratamento térmico (ar, vácuo, Ar).
- Determinar por medidas de XANES (“Near-edge X-ray absorption fine structure”) a quantidade relativa de $\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}^{+5}$ presentes nos filmes.
- Variar a espécie de átomo dopante, como por exemplo, introduzir a matriz de SnO_2 átomos de B e verificar as mudanças nas propriedades dos filmes.

Produção Científica :

• Participação em Congressos:

1 - XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada

de 9 – 13 de maio de 2000

São Lourenço – MG.

Trabalhos:

“CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO_2 DEPOSITADOS VIA SOL-GEL COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE Sb.”

Viviany Geraldo, Luis Vicente de Andrade Scalvi, Celso Valentim Santilli e Sandra Helena Pulcinelli.

“EFEITO DA ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO PARA AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELÉTRICO EM SnO_2 OBTIDO POR SOL-GEL.”

Luis Vicente de Andrade Scalvi, Viviany Geraldo, Fábio R. Messias, Celso V. Santilli e Sandra H. Pulcinelli.

2 – VII Seminário Latino-Americano de Análises por Técnicas de Raios-X

“SARX 2000”

19-24 de novembro de 2000

São Pedro – SP.

Trabalho:

“ APPLICATION OF X-RAY SPECULAR REFLECTION TO CHARACTERIZATION OF Sb-DOPED SnO_2 THIN FILMS.”

Viviany Geraldo, Luis V. A. Scalvi, Evandro A. Morais, Celso V. Santilli e Sandra H. Pulcinelli.

3 – XXII Congresso Anual da Sociedade Brasileira do Vácuo

“CBRAVIC”

25-27 de julho de 2001

Guaratinguetá – SP.

Trabalho:

“ PROPRIEDADES ÓPTICAS NO INFRAVERMELHO DE FILMES FINOS DE SnO₂ DOPADOS COM Sb OBTIDOS POR SOL-GEL”

Viviany Geraldo, Luis V. A. Scalvi, M.J. Saeki, L.O. Ruggiero.

4 – First International Symposion on Non-Crystalline Solids in Brazil

and

Fifth Brazilian Synposion on Glass and Related Materials

19-22 de agosto de 2001

Foz do Iguaçu-PR – SP.

Trabalho:

“ Sb DOPING EFFECTS IN N-TYPE SnO₂ THIN FILMS DEPOSITED VIA SOL-GEL”

Viviany Geraldo, Luis V. A. Scalvi, M.J. Saeki, E.A. Morais, L.O. Ruggiero., C.V. Santilli e S.H. Pulcinelli.

.

• ***Artigos :***

1 – **Artigo aceito** “Radiation Effects and Defects in Solids”, vol 153:

“Contribution of oxygen related defects to the eletronic transport in SnO₂ in sol-gel films”

L.V.A. Scalvi, V. Geraldo, F.R. Messias, M. Siu Li, C.V. Santilli e S.H. Pulcinelli

2 - **Artigo aceito** para o proceeding do SARX 2000.

“Aplication of x-ray specular reflection to characterization of Sb-doped SnO₂ thin films”

Viviany Geraldo, L.V.A. Scalvi, E.A. Morais, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli

3 - **Artigo submetido** “Journal of Non-Crystalline Solids”

“ Sb DOPING EFFECTS IN N-TYPE SnO₂ THIN FILMS DEPOSITED VIA SOL-GEL”

Viviany Geraldo, Luis V. A. Scalvi, M.J. Saeki, E.A. Morais, L.O. Ruggiero., C.V. Santilli e S.H. Pulcinelli

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- DIEN, E.; LAURENT, J.M.; SMITH, A. Journal of the European Society **19**, 787 (1999)
- [2]- TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; ROGER, J. A.; Thin Solid Films **295**, 95 (1997)
- [3]- GUGLIELMI, M. et al. Journal of Sol-Gel and Tecchnology **13**, 679 (1998)
- [4]- NAKATA, S.; OJIMA, N. Sensors and Actuators B **56**, 79 (1999)
- [5]- HEILIG, A. et al. Sensors and Actuators B **58**, 302 (1999)
- [6]- SANON, G.; RUP, R.; MANSINGH, E.A.Phys. B **44**, 5672 (1991)
- [7]- GEOFFROY, C. et al. Active and Passive Elec. Comp. **14**, 111 (1991)
- [8]- DOU, Y.; EGDELI, R.G. Surface Science **377**, 181 (1997)
- [9]- SCALVI, L.V.A. et al. J. Sol-Gel Sci. Techn. **13**, 793 (1998)
- [10]- MESSIAS, F.R. et al. J. Non Crystalline Solids **247**, 171 (1999)
- [11]- site: <http://www.webelements.com>
- [12]- ABELLO, L. et al. J. of Solid State Chemistry **135**, 78 (1998)
- [13]-POWDER DIFFRACTION FILE, INORGANIC Vol. 21, Published by the JCPDS, Swarthmore, 1983
- [14]- RANTALA, T.T.; RANTALA, T.S.; LANTTO, V. Surface Science **420**, 103 (1999)
- [15]- SINNER-HETTENBACH, M. et al. Surface Science **477**, 50 (2001}
- [16]- OVIEDO, J.; GILLAN, M.J. Surface Science **467**, 35 (2000)
- [17]-LINDAN, P.J.D. Chemical Physics Letters **328**, 325 (2000)
- [18]- RANTALA, T.T.; RANTALA, T.S.; LANTTO, V. **65**, 375 (2000)
- [19]- YAMAGUYCHI, Y.et al. Chemical Physics Letters **316**, 477 (2000)
- [20]- COX, D.F.; FRYBERGER, T.B.; SEMANCIK, S. Physical Review B **38**, 2072 (1988)
- [21]- LEE, B.; ZHANG, J.P. Thin Solid Films **388**, 107 (2001)
- [22]- TONG, M.S. et al. Journal of Materials Research **15**, 2653 (2000)

- [23]- NISHIO, K. TSUCHIYA, T. Solar Energy Materials and Solar Cells **68**, 279 (2001)
- [24]- RAMANAN, S.R. et al. Thin Solid Films **389**, 207 (2001)
- [25]- JIMÉNEZ, V. M. et al. Phys. IV France **9**, 749 (1999)
- [26]- LEE, S.W.; KIM, Y.W.; CHEN, H.D. Applied Physics Letters **78**, 350 (2001)
- [27]- CHI, K.M. et al. Journal of Chinese Chemical Society **47**, 425 (2000)
- [28]- CHUNG, J.H.; CHOE, Y.; KIM, D. Thin Solid Films **349**, 126 (1999)
- [29]- SANTOS, J.P.; AGAPITO, J.A. Thin Solid Films **338**, 276 (1999)
- [30]- TILLOTSON, T.M. et al. Journal of Non-Crystalline Solids **285**, 338 (2001)
- [31]- PARK, S.; MACKENZIE, J. D. Thin Solid Films **258**, 268 (1995)1
- [32]- HIRATSUKA, R.S.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Química Nova **18**, 171 (1995)
- [33]- GASH, A.E. et al. Journal of Non-Crystalline Solids **285**, 22 (2001)
- [34]- JEONG, H-J. et al. Journal of Colloid and Interface Science **235**, 130 (2001)
- [35]- TOKUMOTO, M.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. Journal of Non-Crystalline Solids **273**, 116 (2000)
- [36]- RIZZATO, Alessandro Pensanato. *Vidros a base de Fluoretos de Metais Pesados e de Borossilicatos recobertos com camadas delgadas de SnO₂ e ZrO₂*, Araraquara, 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química – Unesp
- [37]- LIU, W. et al. Sensors and Actuators B **66**, 219 (2000)
- [38]- LIN, Y-J. et al, Surface and Coatings Technology **88**, 239 (1996)
- [39]- RAY, S.C.; KARANJAI, M.K.; DASGUPTA, D. Thin Solid Films **102**, 73 (1998)
- [40]- NATSUME, Y.; SAKATA, H. Thin Solid Films **372**, 30 (2000)
- [41]- SAVANIU, C. et al. Thin Solid Films **349**, 29 (1999)
- [42]- BENAMAR, E. et al Solar Energy Materials and Solar Cells **56**, 125 (1999)
- [43]- VARGHESE, O.K.; MALHOTRA, L.K.; SHARMA, G.L. Sensors and Actuators B **55**, 161 (1999)
- [44]- RIZZATO, A.P. et al. Journal of Non-Crystalline Solids **284**, 61 (2001)
- [45]- SCHERER, G.W. Journal of Non-Crystalline Solids **204**, 118 (1996)
- [46]- BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-Gel Science: The Physics and

Chemistry of Sol-Gel Processing, (1990)

- [47]- LAURENT, J-M; et al. Thin Solid Films **292**, 145 (1997)
- [48]- KIM, K.S. et al. Surface and Coatings Technology **138**, 229 (2001)
- [49]- EPIFANI, M. et al, Journal of the American Ceramic Society **84**, 48 (2001)
- [50]- KISSINE, V.V. et al. Semiconductors **34**, 308 (2001)
- [51]- GASPARRO, G. et al. Solar Energy Materials and Solar Cells **54**, 287 (1998)
- [52]- AEGERTER, M.A. et al, Journal of Non-Crystalline Solids **218**, 123 (1997)
- [53]- FELDE, U.; HAASE, M.; WELLER, H. J. Phys. Chem. B **104**, 9388 (2000)
- [54]- CALDARARU, M. et al. Applied Catalysis A **209**, 383 (2001)
- [55]- ROCKENBERGER, J. et al, J. Chem. Phys. **112**, 4296 (2000)
- [56]- SHARMA, R.K. et al. Sensors and Actuators B **72**, 160 (2001)
- [57]- MUKHOPADHYAY, A.K. et al. Ceramics International **26**, 123 (2000)
- [58]- CAPONE, S. et al. Sensors and Actuators B **69**, 230 (2000)
- [59]- SINNER-HETTENBACH, M. et al, Thin Solid Films **391**, 192 (2001)
- [60]- FAGLIA, G. et al. Sensors and Actuators B **53**, 69 (1998)
- [61]- CAPONE, S. et al. Sensors and Actuators B **77**, 503 (2001)
- [62]- TANG, Z. et al. Sensors and Actuators B **43**, 161 (1997)
- [63]- WEIMAR, U.; GÖPEL, W. Sensors and Actuators B **26-27**, 13 (1995)
- [64]- SOHN, J.R.; PARK, H.D.; LEE, D.D. Applied Surface Science **161**, 78 (2000)
- [65]- SANTOS, O. et al. Sensors and Actuators B **75**, 83 (2001)
- [66]- OTTERMANN, C.R.; BANGE, K. Thin Solid Films **286**, 32 (1996)
- [67] – SANTOS, M.R.C.; BUENO, P.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A., Journal of the European Ceramic Society **21**, 161 (2001)
- [68]- ROOS, A.; GEORGSON, M. Materials Letters **4**, 49 (1996)
- [69]- ACOSTA, D.R. et al. Thin Solid Films **288**, 1 (1996)
- [70] – ZHANG, D.H.; MA, H.L. Appl. Phys A. **62**, 487 (1996)
- [71]- GÖPEL, W.; SCHIERBAUM, K.D. Sensors and Actuators B **26-27**, 1 (1995)
- [72]- FONTANESI, C. et al. Journal of the European ceramic Society **18**, 1593 (1998)
- [73] - KOLOLUOMA, T.; RANTALA, J.T. Electronics Letters **36**, 172 (2000)
- [74]- NÜTZ, T.; HAASE, M. J. Phys. Chem. B. **104**, 8430 (2000)

- [75]-YAMAZONE, N. et al. Surface Science **86**, 335 (1979)
- [76]- KISSINE, V.V.; VOROSHILOV, S.A.; SYSOEV, V.V. Sensors and Actuators B **55**, 55 (1999)
- [77]- WATSON, J.; IHOKURA, K.; COLES, G. S. V. Meas. Sci. Techol. **4**, 712 (1993)
- [78]- BRUNEAX, H. et al. Thin Solid Films **197**, 129 (1991)
- [79]- CHATTOPAHYAY, D.; QUEISSA, H. J. Rev. Mod. Phys, **53** 745 (1981)
- [80] – PUTHEY, E.H.; The Hall Effect and Semiconductor Physics, New York, Dover Publication (1968)
- [81]- SETO, J.Y.W. Journal of Applied Physics **46**, 5247 (1975)
- [82] – MESSIAS, F.R.; et al. Radiation Effects & Defects ins Solids **146**, 199 (1998)
- [83] – KELLERMAN, B.K. et al. Surface Science, **375**, 331 (1997)
- [84]- GRIMAL, J.M.; CHARTIER, P.; LEHUÉDÉ, P. Journal of Non-crystalline Solids, **196**, 128 (1996)
- [85]- SIU LI M., *Absorção Ótica*, Apostila Inst. Física São Carlos, 1996.
- [86]- PARLER, C.M.; RITTER, J.A.; AMIRIDIS, M.D. Journal of Non-Crystalline Solids **279**, 119 (2001)
- [87]- TADANAGA, K. et al, Journal of Sol-Gel Science and Technology **19**, (2000) 791-794.
- [88]- MESSIAS, F.R., *Uma Contribuição para a Caracterização Elétrica de Filmes Finos de SnO₂ preparados a partir de Soluções Coloidais*, Dissertação de Mestrado, Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais – USP, São Carlos (1998)
- [89]- BEDJA, I.; KAMAT, P.V. Journal Phys. Chem. **99**, 9182 (1995)
- [90]- SHANTHI, E. et al. J. Appl. Phys. **51**, 6243 (1980)
- [91]-ASHCROFT, N.W. and MERMIM, N.D, Solid State Physics, CBS Publishing, Philadelphia, 1976, p. 18.
- [92]- NEVOT, L. and CROCE, P., Rev. Phys. Appl. **15** (1980) 761
- [93]- ZARZEBSKI, Z.M., MARTON, J.P., J. Electrochem Soc. **123** (1976) 299C
- [94]- SAMSON, S., FONSTAD, C. G., J. Appl. Phys. **46** (1973) 4618

[95]- SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; MESSIAS, F.R.; LI, M.S.; SANTILLI, C.V. e PULCINELLI, S.H., *Radiation Effects and Defects in Solids* **153**, a ser publicado.

[96] – ARIAS, A.C., *Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Estanho e sua Utilização em Diodos Emissores de Luz Orgânicos*, Dissertação de Mestrado – Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas – UFPR – 07/07/97.