UMA CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ÓTICA DE FILMES FINOS DE SnO_2 PREPARADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES COLOIDAIS.

USP/IFSC/SBI
8-2-001201

Fábio Rogério Messias

Dissertação apresentada à área de Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, IFSC, IQSC, EESC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Máximo Siu Li

São Carlos
1998.

Messias, Fábio Rogério
Uma contribuição para a caracterização elétrica e ótica de filmes finos de SnO_2 preparados a partir de soluções coloidais./ Fábio Rogério Messias.
São Carlos, 1998. 78p.

Dissertação de mestrado – Área de Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, IFSC, IQSC, EESC, da Universidade de São Paulo, 1998.

Orientador:- Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi.
Co-orientador:- Prof. Dr. Máximo Siu Li.

1.Dióxido de estanho; SnO_2; filmes finos; sol-gel; propriedades elétricas e óticas.

Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **FÁBIO ROGÉRIO MESSIAS** APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/03/1998

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi (UNESP-BAURU)

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães (IFSC/USP)

Prof. Dr. Celso V Santilli (UNESP-ARARAQUARA)

SUMÁRIO

LISTAS DE FIGURAS vi
LISTAS DE TABELAS viii
LISTA DE SÍMBOLOS viii
RESUMO x
ABSTRACT xi

APRESENTAÇÃO 1

1. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE DIÓXIDO DE ESTANHO 2
1. 1 Introdução 2
1.2 Técnicas de Deposição 4
1.2.1 Técnica de Molhamento - Dip-coating 5
1.2.2 Técnica de Evaporação Direta 8
1.2.3 Técnica de pulverização catódica - Sputtering 8
1.2.4 Técnica de Pirólise por Nebulização - Spray-pyrolysis 9
1.2.5 Técnica de deposição por vapor químico - CVD 9
1.2.6 Outras técnicas 9
1.3 Propriedades do SnO_2 10
1.3.1 Estruturais 10
1.3.2 Elétricas e Óticas 12

2. PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS
2.1 Preparo das Amostras 24
2.2 Absorção 27
2.3 Medidas de Corrente x Voltagem 28
2.4 Medidas de R x T com Luz 29
2.5 Fotocondutividade 30
2.6 Espectroscopia dos Gases 36

3. RESULTADOS

3.1 Absorção Óptica 38

3.2 Corrente-Voltagem 41

3.3 Medidas de R x T 46

3.4 Medidas de R x T com luz 50

3.5 Fotocondutividade 57

3.6 Espectroscopia dos Gases 68

4. CONCLUSÕES 71

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA 74

BIBLIOGRAFIA 76

A

Deoclides Rodrigues de Oliveira
(in memorian)

IFSC-USP BIBLIOTECA

AGRADECIMENTOS

Desde de que vim para São Carlos e iniciei este trabalho algumas pessoas me ajudaram muito e esta é a oportunidade que tenho de agradecê-las.

Em primeiro lugar acredito que jamais teria despertado meu interesse pela pesquisa em Física se não tivesse feito iniciação científica com Professor Luis Vicente de Andrade Scalvi de quem sempre tive apoio para enfrentar os desafios. Agradeço ao Professor Luis Vicente de Andrade Scalvi pela orientação, pela motivação nos momentos difíceis deste trabalho e pela compreensão quando não respondia aos seus 'e-mails'.

Ao Professor Máximo Siu Li agradeço a paciência com que me ensinou a trabalhar em seu laborátorio. Agradeço pela preocupação, dedicação e pelas boas gargalhadas.

Ao Professor Celso Valentim Santilli do Instituto de Química da Unesp de Araraquara agradeço pela preparação e doação das amostras estudadas.

Aos amigos do laboratório, Bete, Rosa, Antonio Carlos, Luís, Fábio, Cris, Cláudia e Eva pelo companherismo, por todas as vezes que deixaram seus afazeres para me ajudar em problemas técnicos e pessoais.

Aos técnicos e funcionários do IFSC que contribuiram para a realização deste trabalho.

A todos do Departamento de Física da Unesp de Bauru com quem convivi.

A todos os amigos que fiz aqui em São Carlos por me deixarem compartilhar de suas vidas e aprender com eles.

À minha família por compartilhar de todos os medos, ansiedades e alegrias, por nunca deixarem de acreditar em mim e de me dar forças para continuar.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Formação de camadas delgadas pelo processo de dip-coating - Detalhe da formação de camadas delgadas durante a emersão do substrato.

FIGURA 02 - Esquema da formação de uma camada delgada.

FIGURA 03 - Célula unitária de SnO_2 ; O = átomos de Oxigênio, o = átomos de Estanho.

FIGURA 04 - Estrutura de bandas de Energia para o SnO_2.

FIGURA 05 - Esquema da barreira de potencial nos contornos de grãos.

FIGURA 06 - a) Esquema da barreira de potencial quando o diâmetro do cristalito é maior que duas vezes profundidade da camada de carga espacial - b) Esquema da barreira de potencial quando o diâmetro do cristalito é menor que duas vezes profundidade da camada de carga espacial; V_b - barreira de potencial; E_F - Nível de Fermi; E_C - Nível mais baixo da banda de condução

FIGURA 07 - Mecanismos contribuintes no processo de condução em SnO_2.

FIGURA 08 - Curva $f(\theta/T)$

FIGURA 09 - Contribuições dos possíveis tipos de espalhamento para a mobilidade em função da temperatura.

FIGURA 10 - Valores calculados de mobilidade em função da temperatura para $n=5x10^{25}m^{-3}$.

FIGURA 11 - Fluxograma do processo de deposição.

FIGURA 12 - Esquema da confecção dos contatos

FIGURA 13 - Configuração alternativa dos contatos.

FIGURA 14 - Esquema para medidas de IxV - 02 eletrodos.

FIGURA 15 - Espectro de fotocondutividade para cristais de SnO_2.

FIGURA 16 - Montagem experimental para medir fotocondutividade.

FIGURA 17 - Espectro para lâmpada de mercúrio (400W).

FIGURA 18 - Espectro para lâmpada de Tungstênio (480W).

FIGURA 19 - Espectro para lâmpada de Xenônio (450W).

FIGURA 20 - Espectro para lâmpada de Deutério.

FIGURA 21 - Esquema para medidas de espectroscopia dos gases.

FIGURA 22 - Espectro de absorção ótica no intervalo de 200 a 600 nm a 300 K. Linha cheia - SnO_2 puro, linha pontilhada - SnO_2 dopado com 2% de Nb, linha tracejada - SnO_2 dopado com 2% de Sb

FIGURA 23 - Gráficos de ajuste para as transições diretas $-(\alpha h\upsilon)^2$ e indiretas $-(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ versus a energia do fóton, $h\upsilon$ para as amostras pura e dopadas com Nb^{+5} e Sb^{+3}.

FIGURA 24 - Curva VxI para SnO_2 +2% Sb recém depositada: **(A)** - 300K - 1^0 ciclo; **(B)** a 77K; **(C)** - temperatura ambiente - 2^0 ciclo **(D)** Todos os ciclos.

FIGURA 25 - Curva VxI para SnO_2 +2% Nb recém depositada: **(A)** - 300K - 1^0 ciclo; **(B)** a 77K; **(C)** - temperatura ambiente - 2^0 ciclo **(D)** Todos os ciclos.

FIGURA 26 - Curva IxTemperatura para SnO_2 + Sb 2%

FIGURA 27 - Curva IxTemperatura para SnO_2 + Nb 2%

FIGURA 28 - Curva RxTemperatura para SnO_2 + Sb 2% para diferentes tipos de contato.

FIGURA 29 - Curva RxTemperatura para SnO_2 Puro. para diferentes tratamentos térmicos.

FIGURA 30 - Curva RxTemperatura para SnO_2 + Sb 2% para diferentes tratamentos térmicos.

FIGURA 31 - Curva RxTemperatura para SnO_2 + Sb 2% (■) no escuro (□) sob iluminação - (λ=245nm)

FIGURA 32 - Curva RxTemperatura para SnO_2 + Sb 2% com contatos A) Au, B)Cu, D)In - no escuro - antes, (O) sob iluminação- *(λ=305nm)*, (□) no escuro - depois .

FIGURA 33 - Curva de decaimento para a amostra.

FIGURA 34 - Resistência em função da temperatura - SnO_2 + Sb 2% - (■) no escuro - 1^ociclo; (O, ▲, ▼, □, +, x,*) ciclos sob iluminação (305nm); (●)depois dos tratamento térmico em vácuo.

FIGURA 35 - Um gráfico de Arrhenius, ln(1/qR)x 1/T

FIGURA 36 - Resistividade em função da temperatura - cálculo de n para a resistividade observada.

FIGURA 37 - Espectro de fotocorrente para SnO_2 puro: A) em vácuo, B) em ar C) espectro de fotocorrente para SnO_2 +2% Sb, em vácuo, a 77K.

FIGURA 38 - Taxa de variação da excitação para SnO_2 puro a 300K - A) em vácuo, B) em ar

FIGURA 39 - Espectro de fotocorrente para SnO_2 puro em vácuo a 300K.

FIGURA 40 - Espectro de fotocorrente para SnO_2 puro em vácuo a 77K.

FIGURA 41 - Espectro de fotocorrente a temperatura ambiente para SnO_2 + 2%Sb depois de tratamento térmico em vácuo (200 °C).

FIGURA 42 - Espectro de fotocorrente para SnO_2 + 2% Nb a 300K

FIGURA 43 - Taxa de variação da fotocorrente para SnO_2 puro, em vácuo, a 300K.

FIGURA 44 - Taxa de variação da fotocorrente para SnO_2 +2% Sb, em vácuo, a 300K.

FIGURA 45 - Taxa de variação da fotocorrente para SnO_2 +2% Nb, em vácuo, a 300K.

FIGURA 46 - Espectro de fotocorrente normalizada para SnO_2 puro, em ar, T=300K.

FIGURA 47 - Espectro de fotocorrente normalizada para SnO_2 +2%Sb, em ar, T=300K.

FIGURA 48 - Espectro de fotocorrente normalizada para SnO_2 +2% Nb, em ar, T=300K.

FIGURA 49 - Variação da pressão parcial em função do tempo durante tratamento térmico (200^0C).

FIGURA 50 - Variação da corrente em função do tempo de bombeamento.

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - Tabela valores de $f(\theta_D/T)$

TABELA 02 - Valores do 'gap' de energia, Eg, para SnO_2.

LISTA DE SÍMBOLOS

SnO_2 - Dióxido de estanho

Sb - Antimônio

Nb - Nióbio

TO - óxido de estanho ("Tin Oxide")

ATO - óxido de estanho dopado com antimônio

FTO - óxido de estanho dopado com flúor.

IO - óxido de índio.

ZO - óxido de zinco.

IZO - óxido de zinco dopado com índio.

CTO - óxido de estanho dopado com cádmio.

CVD - deposição por vapor químico.

V_b - barreira de potencial entre os contornos de grãos

E_F - Nível de Fermi

E_C - Nível mais baixo da banda de condução.

μ_{ph} - Mobilidade devido ao espalhamento por fônons

μ_{ii} - Mobilidade devido ao espalhamento por impurezas ionizadas

μ_g - Mobilidade devido ao espalhamento no contorno de grãos

m_e - massa efetiva

q - carga do elétron

$\hbar$ - constante de Planck

K_B - constante de Boltzmman

θ_D - temperatura Debye

ε e ε_∞ - constante dielétrica e constante dielétrica a frequência infinita

α - coeficiente de absorção

Eg - transição banda de valência - banda de condução ('bandgap').

$h\upsilon$ - a energia de um fóton

D.O. - densidade óptica ou absorbância do material

E - espessura da amostra

ν - freqüência da radiação

dI - diferencial de variação da corrente

$d\lambda$ - diferencial de variação do comprimento de onda

RESUMO

Este trabalho consiste na utilização de técnicas de caracterização elétrica e óptica para filmes de SnO_2 puro e dopado com Sb^{+3} ou Nb^{+5}, preparados através da técnica de molhamento - 'dip coating' - a partir de suspensões coloidais. Em contraste com a extensa aplicação destes filmes e ao sucesso empírico dos dispositivos em comercialização, a compreensão dos passos elementares dos mecanismos de transporte elétricos, dos processos de espalhamento, do papel dos dopantes, dos possíveis estados de carga das armadilhas presentes, das barreiras devido aos contornos de grãos e da microestrutura ainda é pequena. Utilizando-se técnicas de caracterização tais como: corrente-voltagem em função da temperatura, corrente-voltagem com incidência de luz, absorção óptica e fotocondutividade objetivou-se o conhecimento dos mecanismos de transporte dos portadores de carga e a presença de defeitos-armadilha nestes filmes visando a melhoria das propriedades de transporte dos filmes de SnO_2 produzidos pela técnica de molhamento. Esta técnica de deposição influencia nas propriedades elétricas e óticas. Filmes recém-depositados apresentam alta resistividade. Posterior tratamento térmico em vácuo e incidência de luz ultravioleta melhoram a condutividade das amostras. Este fenômeno esta ligado a adsorção química e a fotodesorção de oxigênio na superfície do filme.

Palavras Chaves: *Dióxido de estanho: SnO_2;; filmes finos; sol-gel, propriedades elétricas e óticas.*

ABSTRACT

This work is a contribution to optical and electrical characterization of pure and Sb^{+3} or Nb^{+5} doped SnO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating technique. In contrast to widespread applications of these films, and in contrast to the success of device commercialization, the elementary steps of the electrical transport mechanisms, electron scattering, influence of dopants, possible charge state of traps, potential barrier due grain boundary and microstructure are not fully understood yet. We have used characterization techniques such as current-voltage as function of temperature, current-voltage under steady monochromatic light, optical absorption and photoconductivity which have yield knowledge of carrier transport and electron trapping in these films, giving an improvement of SnO_2 films deposited by dip-coating. This deposition technique has influence on electrical and optical properties. Freshly deposited films exhibit high resistivity . Heat-treatment under vacuum and ultra-violet photoexcitation improve the conductivity of the samples. Chemisorption and photodesorption of oxygen are suggested to be the principal cause.

Keywords : *Tin dioxide; SnO_2; thin films; sol-gel; eletrical properties; chemisorption; photodesorption*

APRESENTAÇÃO

O crescente interesse em se conhecer os mecanismos de transportes em filmes finos de dióxido de estanho e suas propriedades óticas deve-se a sua grande aplicabilidade em diversos dispositivos optoeletrônicos como condutores transparentes. Aplicações como em janelas eletrocrômicas que permitem o aquecimento e resfriamento de ambientes fechados sem grandes gastos de energia proporcionando a emissão eficiente de luz, ou ainda quando aplicado como sensores de gás tornam este material de grande importância, principalmente em tempos onde é necessário se investir em novas tecnologias e alternativas de geração e conservação de energia.

As propriedades destes filmes são marcadamente influenciadas pela técnica de deposição. No presente trabalho tem-se como objetivo dar uma contribuição para a caracterização elétrica e ótica de filmes finos de SnO_2, puro e dopados com Sb^{+3} e Nb^{+5} preparados pela técnica de molhamento a partir de suspensões coloidais no Instituto de Química de Araraquara - Unesp sob a coordenação do Prof. Dr. Celso V. Santilli. Este processo de deposição é relativamente recente e constitui uma alternativa viável economicamente de se produzir tais filmes.

Este trabalho foi realizado no laboratório de ótica do Instituto de Física de São Carlos, onde se investiga as propriedades elétricas e óticas em halogenetos alcalinos visando sua utilização como meio ativos para laser; e em filmes de óxidos semicondutores buscando paralelamente aplicações para estes materiais.

A dissertação está dividida em quatro capítulos, sendo que o capítulo 1 é composto de uma revisão da literatura onde são apresentadas propriedades estruturais, elétricas e óticas deste material, suas aplicações e as técnicas de preparo mais utilizadas.

O capítulo 2 contém os conceitos básicos das técnicas de caracterização utilizadas e os procedimentos experimentais adotados.

O capítulo 3 consiste na apresentação e discussão dos resultados obtidos da caracterização elétrica e ótica realizadas.

As conclusões obtidas deste trabalho são apresentadas no Capítulo 4.

Espera-se que esta dissertação contribua para um entendimento maior dos mecanismos de transporte no óxido de estanho produzido pela presente técnica, capacitando-nos, em futuros trabalhos explorar melhor suas propriedades em novas aplicações e/ou tornando as aplicações atuais mais eficientes.

1. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE DIÓXIDO DE ESTANHO

1.1 Introdução

Transparência parcial e uma razoável condutividade podem ser obtidas em filmes finos de vários óxidos metálicos. A única maneira de se obter um bom condutor transparente é criar uma degenerecência de elétrons, isto é introduzir níveis de energia em um óxido de 'gap' largo (maior que 3eV) através do controle da não-estequiometria e/ou da introdução de dopantes apropriados [1]. Essas condições podem ser obtidas em filmes finos de óxidos de cádmio, estanho, índio, zinco e de suas ligas, preparados por várias técnicas de deposição.

O primeiro filme condutor transparente reportado foi o CdO preparado por oxidação térmica de cádmio por Badeker em 1907. A partir daí o interesse em condutores transparentes tem crescido bastante. Com o aumento da sofisticação dos dispositivos ativos e passivos baseados em condutores transparentes, surgiu a necessidade de se melhorar as propriedades e de compreendê-las. Nos últimos anos tem se buscado novas técnicas de deposição para vários óxidos condutores paralelamente ao desenvolvimento da física de estado sólido, especialmente óxido de estanho (TO) dopado com antimônio (ATO) ou flúor (FTO), óxido de índio (IO) dopado com estanho (ITO), óxido de zinco (ZO) dopado com índio (IZO) e estanato de cádmio (CTO), entre outros. Algumas destas técnicas tem sido desenvolvidas para níveis de produção em larga escala[1].

As aplicações dos condutores transparentes incluem: elementos de aquecimento para janelas de automóveis e aviões para combater a formação de gelo e neblina[2,3], janelas anti-estática para remover cargas acumuladas nas telas de vários dispositivos eletrônicos, espelhos refletores de calor [4], para janelas e bulbos incandescentes, camadas anti-reflexão, componentes absorvedores seletivos para coletores de calor solar. A seletividade espectral dos óxidos condutores transparentes depende de sua aplicação. Quando utilizados como refletores de calor, visando o controle da temperatura de ambientes fechados, deve-se ter uma janela de material que reflete o infra vermelho para a conservação do calor interno, impedindo o de sair, ao passo que para a conservação da refrigeração requer-se janelas que reflete a radiação solar

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

incidente. De maneira análoga pode estender este último aspecto às células solares. Como exemplo pode ser citado as camadas refletoras empregadas no encapsulamento de vidro de lâmpadas incandescentes. Em uma lâmpada convencional, o filamento de tungstênio está a 2650K e emite aproximadamente 90% de calor e 10% de radiação visível. Normalmente, tanto o calor como a luz passam pelo encapsulamento de vidro. A aplicação de camadas refletoras resultaria na reflexão térmica para o filamento e somente a parte visível seria transmitida, com isso a potência consumida para aquecer o filamento é reduzida e uma iluminação visível mais fria é oferecida.

Eletrodos transparentes, principalmente filmes finos de TO e ITO são encontrados em um largo número de dispositivos opto-eletrônicos. São aplicados em janelas eletrocromáticas[5,6], diodos emissores de luz[7,8] e mostradores de cristais líquidos[9] inclusive em pequenos mostradores alfanuméricos, que são feitos por técnicas de fotolitografia de condutores transparentes. E ainda, como fotodetectores[10] e fotocondutor armazenador de imagens, como dispositivos de injeção de carga (CID's)[11] e dispositivos associadores de carga (CCD's) [12]

Filmes de TO dopados com boro e antimônio apresentam mudanças na resistividade e podem ser usados como resistores através do controle da espessura e concentração de dopantes[13].

Uma outra aplicação interessante destes materiais é como sensor de gás. Devido a uma crescente e necessária preocupação em se controlar a poluição ambiental, detectar gases perigosos ou ainda de se monitorar processos de combustão tem-se aumentado o número destes dispositivos. Sensores de estado sólido baseados em óxidos metálicos têm se tornado de grande atração devido a sua simplicidade e portabilidade para estas funções. Filmes finos de SnO_2[14,17] tem mostrado resultados promissores na detectação de gases como CO,CO_2, H_2 H_2S, álcoois e hidrocarbonetos. O uso de filmes de SnO_2 como sensores de fumaça também já foi reportado[18]. Tais dispositivos consistem basicamente de um filme de óxido metálico em um substrato isolante com dois eletrodos de metal. Estes filmes exibem um mudança na condutividade elétrica quando há uma mudança no ambiente e esta propriedade é a forma básica da detecção de um gás. A mudança de condutividade pode ser devido a uma transferência direta de elétrons do gás adsorvido para o semicondutor ou devido a uma reação do gás adsorvido com uma superfície de oxigênio previamente adsorvida quimicamente[15,19]. Existem vários tipos de sensores comerciais baseados em SnO_2 (cerâmica, filmes finos e espessos; cristalinos, policristalinos ou nanocristalinos). A

seletividade, a sensibilidade e o tempo de resposta de tais dispositivos é fortemente dependente das condições de deposição e tem sido tema de muitos estudos atualmente[20-24].

Além destas aplicações, filmes de SnO_2 tem sido utilizados como camadas protetoras para recipientes de vidro[25] devido a sua extrema resistência a ataque químicos, e também transistores de efeito de campo[26].

Uma vez que o transporte elétrico e óptico destes materiais depende fortemente de suas microestruturas, estequiometria e a natureza das impurezas presentes, cada técnica de deposição com seus parâmetros associados produz filmes de diferentes propriedades.

1.2 Técnicas de Deposição

As amostras estudadas foram produzidas no Instituto de Química da UNESP - Campus Araraquara sob a coordenação do Prof. Celso Valentim Santilli. Devido às propriedades destes materiais estarem intimamente ligados a seu modo de deposição, julgou-se necessário acompanhar as fases do processo de deposição dos filmes pela técnica sol-gel, bem como compreender melhor outras técnicas diferentes de deposição. A seguir será apresentado em linhas gerais as principais técnicas utilizadas.

As técnicas podem ser classificadas de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos nas reações e são conhecidas como: preparação por reações no estado sólido, preparação por reação no estado gasoso, preparação por via úmida. A preparação por via úmida é a que tem sido mais utilizada, pois oferece facilidades de processamento e um controle rígido da composição[27]. Destacam-se nesta categoria os métodos de precipitação, evaporação e processo sol-gel. Precipitação é um processo em que se forma um sólido insolúvel em uma solução. Parâmetros como pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós com características desejadas. Na evaporação o solvente de uma solução é evaporada do modo a aumentar a concentração da mesma com o passar do tempo e com isso favorece o processo de precipitação.

O processo sol-gel é basicamente, uma síntese de uma rede inorgânica via solução química a baixa temperatura. A transição de um líquido (solução ou suspensão coloidal) para um sólido (gel di ou multifásico) origina a expressão sol-gel.[28] Existem três tipos básicos de soluções precursoras utilizadas para formar óxidos através de gelificação: soluções de sais metálicos, soluções coloidais e soluções de classe polimerizante. Dependendo dos precursores ou do procedimento de preparação utilizado, os géis resultantes são classificados como

poliméricos quando resultam da polimerização de uma solução ou coloidais se são obtidos a partir da interação eletrostática de uma suspensão coloidal.

As amostras estudadas foram preparadas pelo processo sol-gel, a partir de soluções coloidais, e depositados pela técnica de molhamento ('dip coating') a qual será tratada em especial. A seguir é apresentado outras técnicas mais utilizadas tais como pulverização catódica ('sputtering'), pirólise por nebulização ('spray-pyrolysis') e deposição química em fase vapor ('CVD - chemical vapor deposition').

1.2.1 Técnica de Molhamento ('Dip coating ')

Dentre os vários métodos de deposição por sol-gel: molhamento ('dip'), rotação ('spin'), por pulverização ('spray') e por sedimentação, o mais popular e conveniente é a técnica de molhamento. O processo consiste essencialmente de inserir o substrato em uma solução contendo uma solução ou uma dispersão de partículas coloidais de um composto metálico hidrolicamente estável e puxar a uma velocidade constante em uma atmosfera possivelmente contendo vapor de água, onde ocorre o processos de hidrólise e condensação[27-37]. Na figura 1 são ilustradas as etapas do processo: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Por fim os filmes são submetidos a um ciclo de aquecimento para formar óxidos transparentes. Qualquer composto hidroestável incluindo cloretos, acetatos, halogenetos, nitratos, carbonatos e, preferencialmente organo-metálicos são viáveis para este processo.

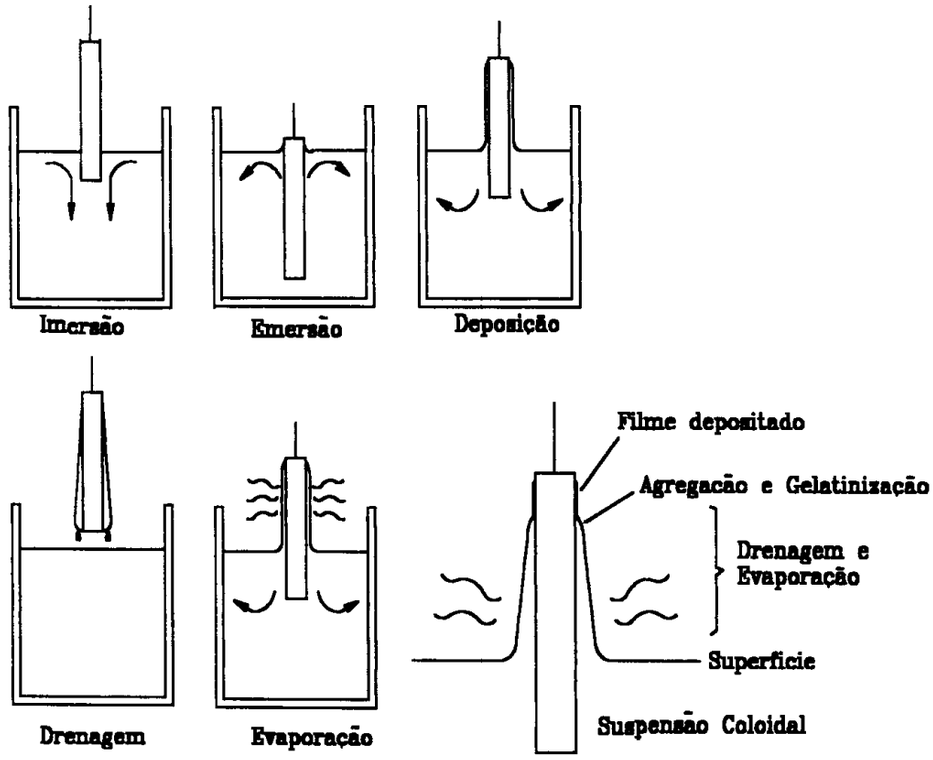


FIGURA 01 - Formação de camadas delgadas pelo processo de 'dip-coating' - Detalhe da formação de camadas delgadas durante a emersão do substrato.

A viscosidade da solução, a velocidade de puxamento e a temperatura de tratamento térmico são importantes parâmetros de controle nesta técnica[28-30]. A taxa de aquecimento também necessita de controle para evitar trincas nos filmes. O esquema que representa o processo de secagem e policondensação das camadas delgadas obtidas a partir do processo sol-gel é mostrado na figura 2. Tanto a evaporação do solvente como o prosseguimento das reações de policondensação levam a retração e densificação do filme. Como o substrato é geralmente rígido, a retração ocorre somente na direção perpendicular à interface, causando o aparecimento de tensões que podem levar a perda de coesão, fratura e desprendimento da camada delgada, comum em filmes espessos (1μm).

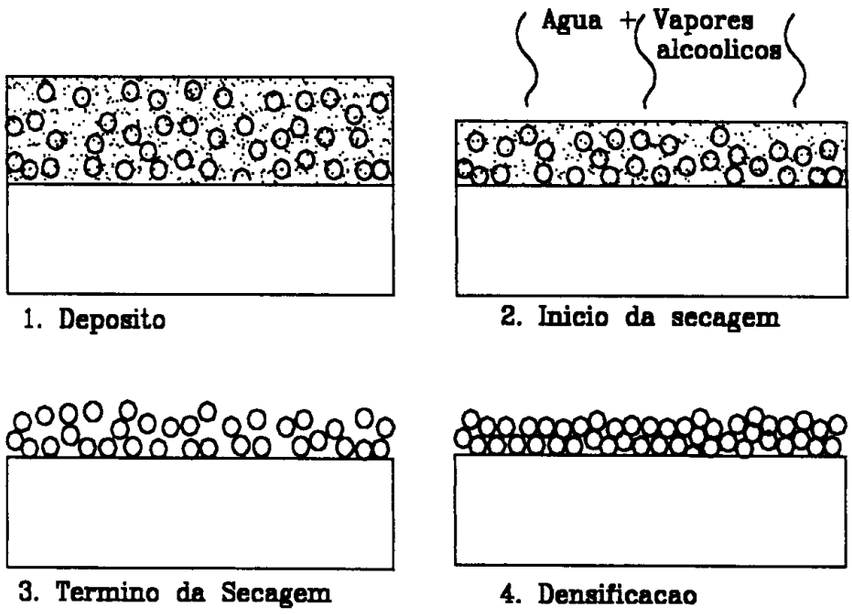


FIGURA 02 - Esquema representativo da formação de uma camada delgada

Como vantagens desta técnica pode-se citar pureza e homogeneidade da suspensão inicial, preparação à temperatura ambiente ou pouco elevada, flexibilidade em se depositar múltiplas camadas em largas áreas (aproximadamente de 10-12m^2) e em formas geométricas complexas com um custo relativamente baixo devido a simplicidade tecnológica, controle da espessura e da eventual porosidade da camada delgada e reprodutividade dos filmes obtidos. Além de poder depositar compostos de óxidos, dando origem a óxidos condutores transparentes ternários, tais como estanato de cádmio e de zinco [1].

Na técnica sol-gel vários são os precursores que podem ser utilizados. As amostras estudadas aqui foram produzidas a partir de precursores não alcoóxidos. Os precursores alcoóxidos apesar de oferecerem alta qualidade aos filmes devido principalmente ao controle preciso de micro estruturas, são geralmente de custo elevado e de difícil manuseio[39]. Precursores inorgânicos são comparativamente mais baratos e podem ser facilmente manuseados, porém a qualidade dos filmes depositados passam a depender criticamente das condições de deposição.

Escolhido os precursores, a preparação de uma suspensão coloidal pode ser ainda via aquosa ou alcoólica e pode ser controlada através de parâmetros reacionais ou fisico-químicos como o pH, temperatura, concentração de reagentes e outros. O método sol-gel via aquosa utilizado no preparo das amostras estudadas tem sido aplicado com sucesso para obter

camadas nanométricas. B. Orel et al. [32] utilizando-se deste mesmo procedimento tem obtidos filmes com propriedades elétricas e ópticas comparáveis aos resultados obtidos em filmes preparados por outras técnicas. T. D. Senguttuvan et al. [33], também pelo método sol-gel, porém via alcoólica a partir de precursores não alcoóxidos tem obtidos filmes apresentando bons resultados. O mesmo acontecendo para filmes produzidos por J.P. Chatelon et al. [34-36] via sol-gel partindo-se de sais inorgânicos para produzir precursores alcoóxidos antes da preparação da solução. S. S. Park et al. [37] utilizam precursores alcoóxidos, com posterior preenchimento dos poros com uma solução mais concentrada.

1.2.2 Evaporação

Evaporação usando como fonte metais ou óxidos tem sido desenvolvida para depositar vários condutores transparentes. O controle dos parâmetros como: taxa de evaporação, temperatura do substrato, distância fonte-substrato e pressão parcial de oxigênio são de suma importância para se obter bons resultados[1].

Geralmente, quando filmes de óxidos, puro ou dopados são evaporados forma-se filmes de óxidos com uma composição de oxigênio menor ou sub óxidos. Óxidos condutores transparentes são obtidos fazendo uma pós oxidação destes filmes ou introduzindo oxigênio durante a evaporação. Em particular os filmes de SnO_2, devido ao seu alto ponto de fusão, tem sido depositado por canhão de elétrons e evaporação 'flash' [7].

1.2.3 Pulverização Catódica ('Sputtering')

'Sputtering' é uma das técnicas mais usadas para a deposição de filmes óxidos condutores transparentes[1,20,42,43]. Pode-se distinguir dois tipos de métodos de acordo com a característica elétrica do material a ser depositado. No caso de uma amostra condutora injeta-se, entre duas placas polarizadas de sinais contrários, um gás inerte (argônio) que ioniza devido a polarização e é acelerado em direção ao catodo. Com o choque inelástico pequenos fragmentos do material (no catodo) vão se depositar sobre o anodo, onde é colocado o substrato, formando assim o depósito. No caso de um isolante, emprega-se geralmente uma corrente alternada na região de rádio freqüência ('rf sputtering')[20,42]. A tecnologia neste caso é complexa, necessitando baixa pressão e uma atmosfera inerte além de uma tensão aplicada de 1 a 4,5KV. Embora este método permita obter depósitos muito finos e de boa

uniformidade, a taxa de deposição é lenta não ultrapassando alguns ângstrons por segundo. Geralmente filmes produzidos por esta técnica apresentam uma condutividade fortemente dependente da pressão de oxigênio durante o depósito.

1.2.4 Pirólise por nebulização (' Spray-pyrolysis ')

Pirólise por nebulização é também bastante utilizada [13,44-47], e consiste em pulverizar uma solução, geralmente aquosa, contendo um sal do composto desejado em um substrato aquecido. Quando os substratos não são aquecidos adequadamente, materiais amorfos podem ser obtidos. Devido a sua simplicidade e rapidez, principalmente por não requerer vácuo, esta técnica é adaptável para produção em massa de camadas com amplas áreas, inclusive para aplicações industriais. Várias configurações de equipamentos de pirólise por nebulização existem e são descritos na literatura [44-47]. Cloretos e acetatos são utilizados como precursores, adicionados em alcóois.

1.2.5 Deposição por vapor químico ('*chemical vapor deposition* - CVD')

Deposição por vapor químico consiste da reação de superfície sólida, envolvendo uma ou mais espécies de gases reativos. Óxidos metálicos são usualmente depositados por vaporização de um composto metálico base, o qual é volátil, termicamente estável a temperatura suficientemente alta para produzir uma pressão de vapor adequada e termicamente instável para temperatura maior que a de deposição, critério geralmente atingido pelo compostos organo-metálicos.

A condutividade de filmes não dopados obtidos por esta técnica, por pulverização catódica e por pirólise por nebulização tem sido atribuída à presença de vacâncias de oxigênio[8,48].

1.2.6 Outras técnicas

Várias outras técnicas tem sido usadas na produção de filmes de óxidos transparentes[1,51-53] dentre elas podemos citar, crescimento por solução química, decomposição por descarga de luz de $SnCl_2$, $Sn(CH_3)_4$ ou $SnCl_4$ em oxigênio e anodização para filmes de dióxido de estanho. Íons metálicos em solução aquosa, sob certas condições

formam fases sólidas de hidróxidos ou óxidos hidratados, os quais quando aquecidos produzem óxidos dos metais correspondentes.

Dependendo da técnica de deposição, o substrato pode ter influência significativa nas propriedades dos filmes. Substratos de vidros são os mais utilizados, mas pode-se encontrar materiais plásticos como substrato. A escolha do substrato está ligada ao coeficiente de expansão térmica, que pode afetar a orientação preferencial dos cristalitos e consequentemente as propriedades elétricas destes filmes. Especialmente durante processos envolvendo altas temperaturas tais como pirólise por nebulização e 'dip coating', além das tensões intrínsecas que podem ser introduzidas internamente aos filmes, processos de difusão de íons alcalinos do substrato de vidro para o filme podem tornar-se significativos. Para desviar deste problema devido a íons alcalinos, uma limpeza especial do substrato deve ser adotada (lavar com ácido nítrico), ou fazer a deposição de uma camada interfacial inerte.**[28,49]**

1. 3 Propriedades de SnO_2

As propriedades estruturais, elétricas e óticas dos óxidos condutores transparentes exibem uma influência marcante da técnica empregada e das condições de deposição destes filmes. A diversidade de informações obtidas por diferentes autores para materiais similares fazem com que sejam poucas as regras genéricas apresentadas e que muitos artigos tratem de propriedades de um material 'único' preparado sob condições definidas. Nos itens a seguir são apresentadas propriedades do SnO_2 enfatizando os materiais produzidos por sol-gel.

1.3.1 Estruturais

Cristais de SnO_2, também denominados de cassiterita, possuem uma estrutura tetragonal do tipo rutilo com grupo de simetria espacial D_{4h}^{14} [$P4_2/mnm$]. A célula unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio como ilustrado na Figura 3. Cada átomo de estanho está no centro de seis oxigênios aproximadamente nos cantos de um octaedro regular, e cada átomo de oxigênio está cercado por três átomos de estanho aproximadamente como um triângulo equilátero**[50]**. A coordenação da estrutura é 6:3. Os parâmetros de rede são a=b=4,737 Å e c=3,184 Å. **[51]** Os raios iônicos para o O^{2-} e Sn^{4+} são 1,40 e 0,71 Å, respectivamente.

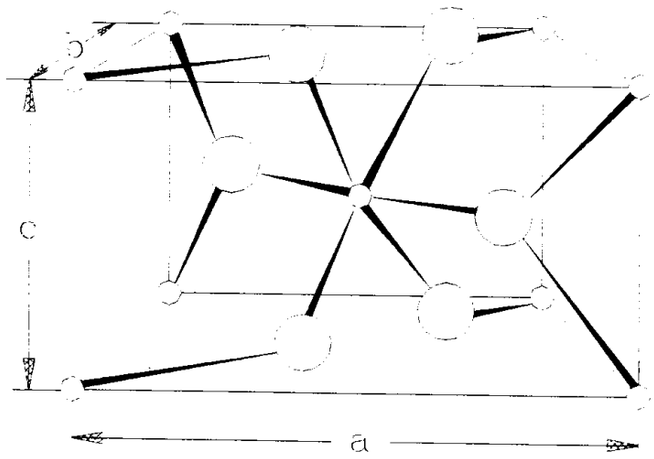


FIGURA 03 - Célula unitária de SnO_2 ; O = *átomos de Oxigênio,* o = *átomos de Estanho*

Nos filmes de SnO_2 policristalinos os cristalitos permanecem com estrutura tetragonal do tipo rutilo como nos cristais. A densidade do óxido é de 6,994g/cm^3 e o ponto de fusão é 1930°C. Os filmes são extremamente estáveis sob condições ambientes e extremamente resistentes a ataque químico. Exceto para interações com átomos de oxigênio em altas temperaturas (aplicações como sensores de gás), os filmes são atacados somente por hidrogênio nascente originário da reação de zinco em pó com HCl **[1]**. Um exemplo útil: quando se deseja obter uma determinada geometria pode-se fazer um ataque intencional ao filme da seguinte maneira: com esmalte recobre-se a parte do filme que se quer proteger. Em seguida recobre-se a área do filme a ser retirada com uma pasta feita com zinco em pó e água destilada. Espera-se a secagem do zinco e então mergulha-se o filme em uma solução de ácido clorídrico e água destilada na proporção 1:2. O ácido clorídrico ataca o zinco e captura elétrons do óxido de estanho dissolvendo o mesmo. Com acetona retira-se o esmalte**[8]**.

As amostras estudadas aqui, preparadas por A.E. Souza **[28]** através da técnica de molhamento a partir de suspensões coloidais apresentam-se microcristalinas com estrutura típica da cassiterita, o tamanho médio dos cristalitos é influenciado pela concentração de dopantes. A adição de dopantes diminui o crescimento dos cristalitos, cujo tamanho médio para as amostras com 30 depósitos é de 2 a 4nm. Influência semelhante é observada por Terrier et al. **[34-36]** em suas amostras produzidas por sol-gel a partir de precursores alcoóxidos. Park et al. **[37]** tem conseguido uma espessura uniforme em seus filmes crescidos

por sol-gel a partir de precursores alcoóxidos e depositados por molhamento. O tamanho do cristalito é de aproximadamente 80Å. No próximo item será discutida a influência do tamanho do cristalito nas propriedades elétricas do material.

1.3.2 - Propriedades Elétricas e Óticas

SnO_2 na sua forma pura é um semicondutor de 'gap' largo, cujo valor tem sido encontrado por vários autores entre 3-4eV, com concentração de elétrons de aproximadamente 10^{18} a 10^{21} cm^{-3} e resistividade entre 10^{-2} a 10^{-5} Ω.cm, dependendo das condições de deposição e qualidade da amostra [1].

Entretanto independente da técnica utilizada, dois aspectos físicos principais permanecem como responsáveis pelas propriedades elétricas e óticas: a morfologia das camadas e sua estequiometria por um lado, e a concentração e natureza dos átomos dopantes por outro. A deficiência de oxigênio é a principal proposta sugerida como responsável pela condução elétrica, principalmente em filmes preparados por deposição por fase vapor (CVD), pulverização catódica ('sputtering'), e pirólise por nebulização ('spray-pyrolysis') onde este defeito é mais provável. Filmes de SnO_2 não dopados produzidos por sol gel através da técnica de molhamento tem apresentado uma alta resistividade devido a um menor desvio da estequiometria[33-37].

Em se tratando da natureza da transição eletrônica, as informações na literatura não são conclusivas. Shanthi et al. [44] calculam transições direta assim como indireta para amostras preparadas por pirólise por nebulização e concluem que a transição direta é a transição predominante. A mesma afirmação é assumida por Terrier et al.[36] para suas amostras. Em um estudo teórico da estrutura de banda feito por Arlinghaus[50] ambas as transições são encontradas como sendo prováveis. Porém segundo o autor as duas menores energias para a transição direta, que ocorrem para Γ, são dipolos proibidos. Ou seja, a transição direta deveria corresponder a $\Gamma_5^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ com energia igual a 3,68eV. Esta seria permitida somente para uma luz polarizada perpendicularmente ao eixo tetragonal. Para a luz polarizada paralelamente, a transição direta correspondente seria $\Gamma_1^- \rightarrow \Gamma_1^+$ com 4,07eV. Porém segundo os cálculos existem transições indiretas de energia menores que a direta. Transições como $R_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ (2,62eV) e $X_1^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ (2,90eV) que embora possíveis não foram confirmadas experimentalmente. Uma segunda hipótese levantada é a existência de uma

transição direta proibida, que corresponderia a $\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_1^+$ para 3,50eV. As energias para a estrutura de banda calculadas por Arlinghaus são apresentadas na figura abaixo, onde as transições acima podem ser visualizadas. Em um outro cálculo teórico da estrutura de bandas de energia realizado por Mishra *et al.* **[56]**o valor do 'gap' de energia para transição direta igual 3,7eV e nenhum valor para a transição indireta é menor que este. Park et al.**[37]** utilizam a relação do coeficiente de absorção para estimar o gap de energia de suas amostras, crescidas por sol gel, não fazendo referência a uma possível transição direta. Senguttuvan et al. **[33]** segue a mesma conduta e calculam o gap de energia fazendo alusão apenas à transição indireta. Em outros estudos ambas as transições são comentadas, calculadas, porém sem entrar no mérito da predominância de uma delas, ou mesmo do porquê das duas serem possíveis.

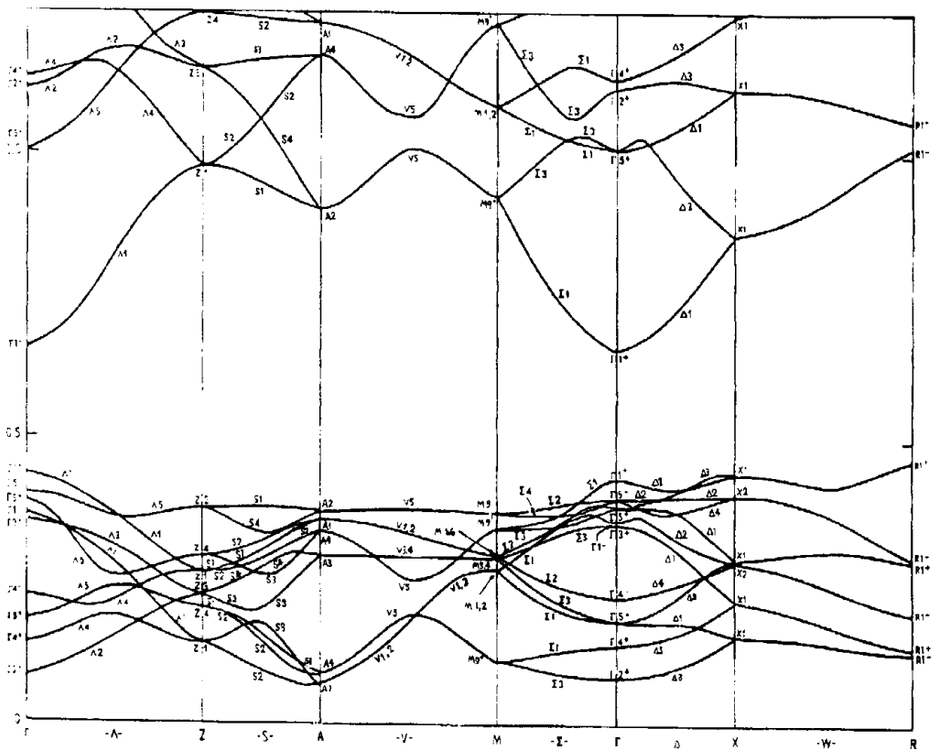


FIGURA 04 - Estrutura de bandas de Energia para o SnO_2.

Uma grande e reversível mudança na condutividade com a pressão de um gás ativo tem sido observada neste material**[33,62-65]**, o que tem possibilitado utilizá-lo na fabricação de sensores de gás. A explicação para esta mudança da condutividade na presença de gases

de combustão e as razões pela qual dióxido de estanho foi escolhido como material ativo em sensores de gás comercializados atualmente podem ser justificadas nas seguintes propriedades deste material: Primeiro, devido a faixa de temperatura em que se pode operar este material ser superior a de outros compostos sem se decompor. Segundo, que o oxigênio pode adsorver na superfície e permanecer aí em forma de espécies iônicas, as quais podem adquirir elétrons da rede. Finalmente, porque o dióxido de estanho é um material semicondutor do tipo n, isto significa que quando o oxigênio reage com o gás, este libera elétrons para a banda de condução os quais produzem o aumento na condutividade do material.

Quando dióxido de estanho é aquecido a altas temperaturas ao entrar em contato com atmosfera, moléculas de oxigênio são adsorvidas e reduzidas na superfície principalmente no contorno de grãos, capturando elétrons livres do semicondutor. Com isso a adsorção provoca também um aumento da barreira de potencial na região de contorno de grãos. Estes efeitos contribuem para o aumento da resistência elétrica **[62]**. A reação que ocorre na superfície do material pode ser representada como:

$$e^- + \frac{1}{2} O_2 + SnO_{2-x} \rightarrow O^-_{ads}(SnO_{2-x}) \qquad \text{eq. 1}$$

O oxigênio deve adsorver na superfície e permanecer em sua forma estável como espécies as quais podem capturar elétrons da rede. Geralmente as espécies iônicas O_2^-, O^-, O^{2-} são encontradas na superfície do óxido de estanho até serem dessorvidas a temperaturas específicas. A espécie O^{2-} dessorve a 150°C e a espécie O^- a 520°C, para temperaturas superiores a 600°C ocorre perda de oxigênio reticular **[63]**. Na prática, a forma O^- é a espécie principal e responsável pela alta resistência do dióxido de estanho em ar limpo para temperaturas normais de operação.

Supondo moléculas de oxigênio previamente adsorvidas na superfície do material, quando este está na presença de um gás reagente, R pode ocorrer a seguinte reação:

$$\frac{1}{2}R + O^-_{ads}(SnO_{2-x}) = \frac{1}{2}RO_2 + SnO_{2-x} + e^- \qquad \text{eq. 2}$$

A dessorção, representada pela equação 2, provoca, analogamente, uma diminuição da altura da barreira de potencial na região de contorno de grãos diminuindo a resistência elétrica **[62]**.

A altura da barreira depende da concentração de oxigênio adsorvida e determina o movimento de portadores de um cristalito para o outro. Na verdade, o que acontece é um

processo dinâmico, onde ocorre simultaneamente a adsorção de íons e a dessorção ou oxidação na presença de um gás reagente. Portanto, é exatamente a 'densidade de equilíbrio' que define a condutividade do material, a qual é dependente do pressão parcial do gás reagente na atmosfera. Isto explica porque um sensor de dióxido de estanho, embora responda a todos os gases que interagem com o mesmo exibe diferentes coeficientes de seletividade para diferentes gases (os quais tem diferentes taxas de dessorção) em diferentes temperaturas de operação[20-24].

Na figura 5 é esquematizado a barreira de potencial entre grãos.

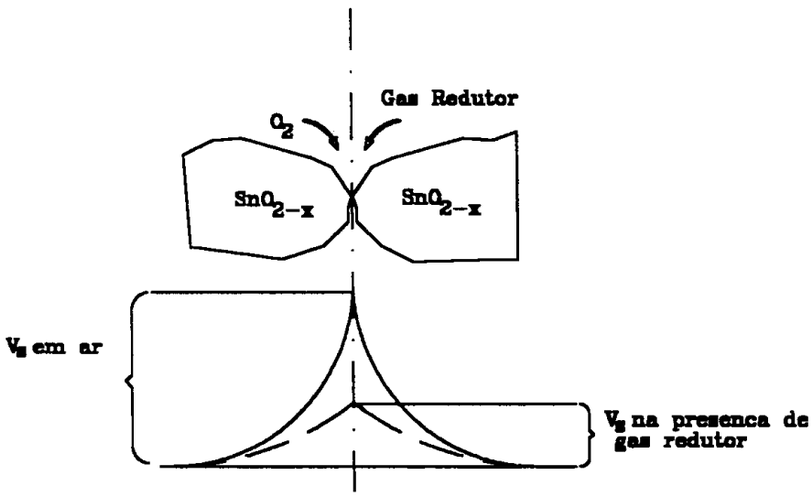


FIGURA 05 - Esquema da barreira de potencial nos contornos de grãos[62].

As espécies adsorvidas ocupam apenas 2% da superfície [62], pois a adsorção ocorre preferencialmente nos defeitos dos cristais, os quais tornam possível o processo de adsorção química. Tal informação induz a dúvida em se acreditar na explicação acima como suficiente para justificar uma grande mudança na condutividade do material. Porém, considerando-se a estrutura do material como um aglomerado de cristalitos de dióxido de estanho, sendo cada qual um semicondutor do tipo n, com vacâncias de oxigênio agindo como doadores de elétrons, quando átomos de oxigênio dissociados em forma de espécies iônicas são adsorvidos na superfície do dióxido de estanho, há a remoção de elétrons do filme e conseqüente formação de uma barreira de potencial.

A relação ente o diâmetro do cristalito e a largura da barreira de potencial é um dos fatores cruciais que definem o comportamento da resistividade do filme. Se o tamanho do cristalito é maior que duas vezes a profundidade da região de carga, conforme está ilustrado na figura 6a, então a resistência é fortemente influenciada pela barreira. Entretanto se o

diâmetro do cristalito é menor que duas vezes a profundidade da camada de carga espacial, figura 6b, cada cristalito está totalmente depletado e sua contribuição para a condução é semelhante a de um transistor de campo, onde a carga espacial negativa devido a adsorção dos íons de oxigênio agem como a porta ('gate') de voltagem.

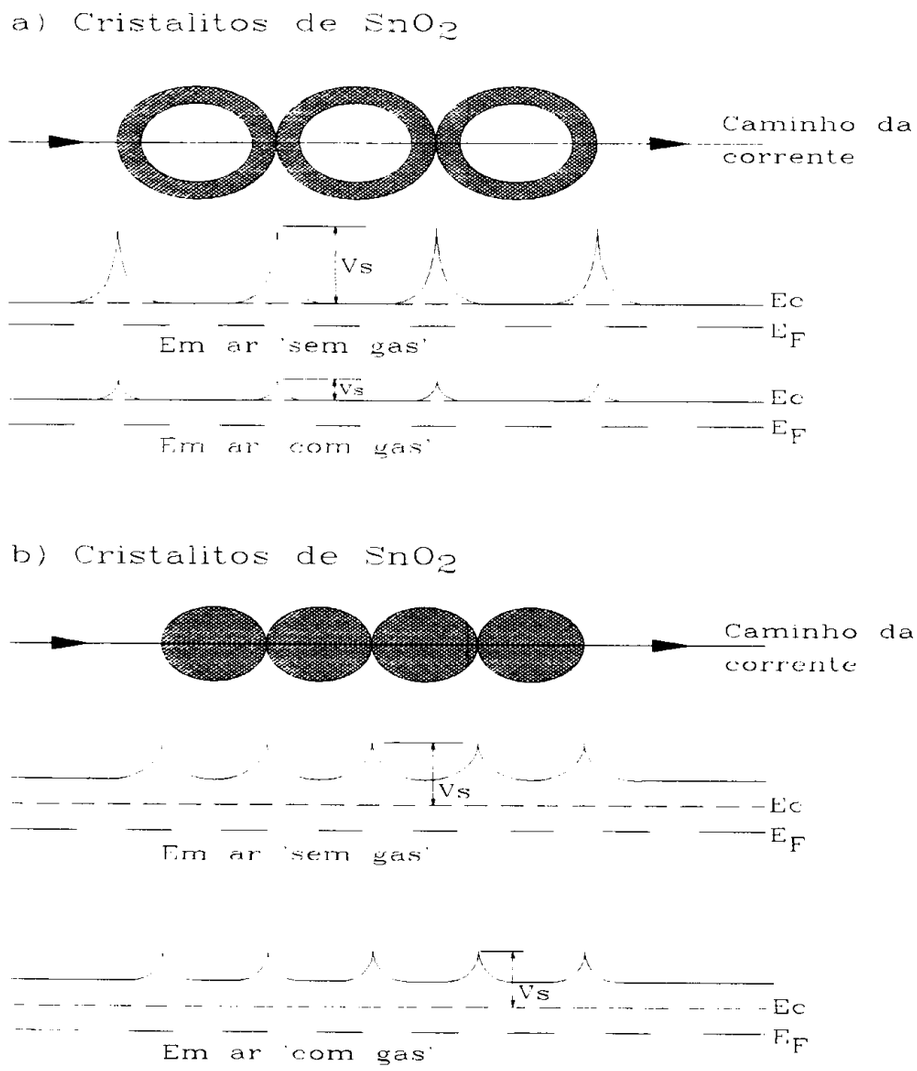


FIGURA 06 - a) Esquema da barreira de potencial quando o diâmetro do cristalito é maior que duas vezes profundidade da camada de carga espacial- b) Esquema da barreira de potencial quando o diâmetro do cristalito é menor que duas vezes profundidade da camada de carga espacial: V_b - barreira de potencial; E_F - Nível de Fermil E_C - Nível mais baixo da banda de condução **[62]**.

Resumindo, os efeitos das propriedades de superfície são de grande importância neste tipo de material e tem uma influência especial nas propriedades elétricas. Esta influência pode ser devido a uma transferência direta de elétrons do gás adsorvido para o semicondutor ou através da reação do gás adsorvido com uma superfície de oxigênio previamente adsorvida.

Shanthi *et al* [44] reportaram que um tratamento térmico (400°C) nos filmes produzidos por pirólise por nebularização em um ambiente redutor causa uma larga mudança na mobilidade enquanto a concentração de elétrons livres permanece sem grandes alterações. Semelhante comportamento tem sido verificado por Senguttuvan e Mallhotra [33] em filmes produzidos por sol gel através da técnica de molhamento. Os autores tem encontrado tanto para amostras puras como dopadas uma alta resistividade, da ordem de 10^{-2} Ω.m. Posterior tratamento térmico em plasma de hidrogênio, diminui a resistividade da amostra para 10^{-6} Ω.m. Um tratamento térmico (350°C) destes filmes em uma atmosfera de oxigênio e argônio provoca um aumento na resistividade. Tal comportamento está relacionado a mudança da concentração de vacâncias de oxigênio.

Na figura 7 é ilustrado as diferentes contribuições possíveis no processo de transporte elétrico nos filmes de dióxido de estanho.

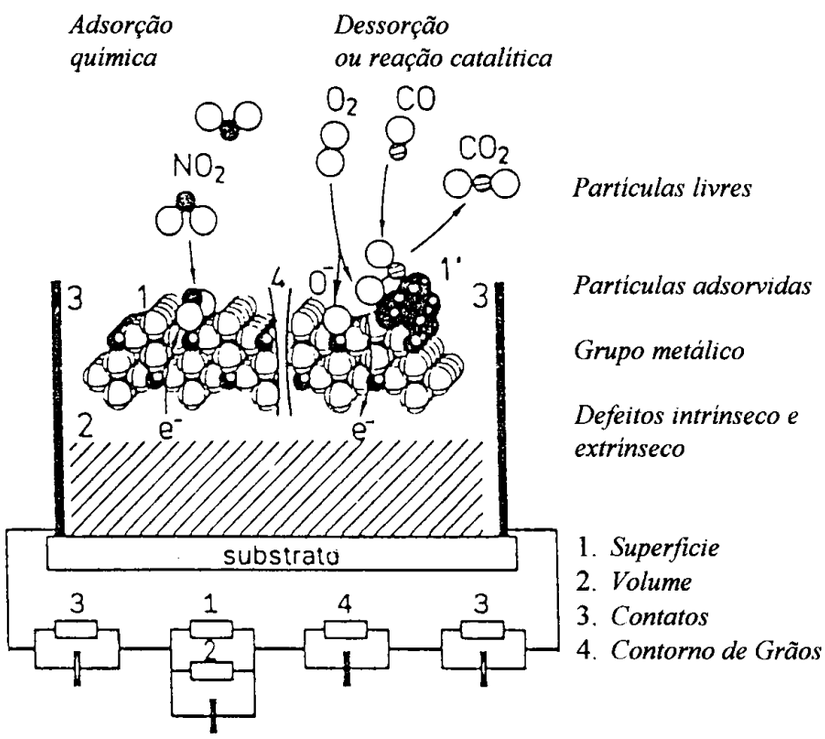


Figura 7 - Mecanismos contribuintes no processo de condução em SnO_2[22].

A investigação experimental dos mecanismos de espalhamento tem sido abordada em diversos estudos teóricos e experimentais. Não há uma regra consistente que seja geral. Pelo contrário, muitas vezes as informações são contraditórias. Santhi et al.[44] investigando filmes de SnO_2 dopados com flúor (F) e antimônio (Sb) depositados por 'spray-pyrolysis' concluem que o mecanismo de espalhamento por contorno de grão é dominante, isto é, ele é o processo limitante da mobilidade de seus filmes; concluem ainda que as contribuições devido ao espalhamento por impurezas neutras podem ser desprezadas por serem pequenas. Pizarkiewcz et al. [57] explicam os processos de espalhamento em filmes de SnO_2 através de barreiras de potencial intergrãos e pontos de defeitos de carga, ao contrário de alguns autores que indicam uma pequena contribuição para a mobilidade devido ao espalhamento por contorno de grão. Zhang e al[58] analisando resultados de medidas de Hall em filmes de SnO_2 depositados por CVD concluem que o espalhamento por impurezas ionizadas como sendo predominante a baixas temperaturas e o espalhamento por vibração de rede para altas temperaturas.

Ao analisar propriedades de transportes em sólidos, onde diferentes processos de espalhamento acontecem simultaneamente, pode-se assumir, usando a regra de Matthiessen's [59], a mobilidade como sendo a somatória das mobilidades devido a cada tipo de espalhamento separaradamente. Para filmes policristalinos de óxidos condutores transparentes os principais mecanismos de espalhamento de elétrons são: espalhamento por impurezas ionizadas, espalhamento por vibração térmica da rede e espalhamento pelo contorno de grão. O espalhamento por impurezas neutras pode ser desprezado pois a contribuição para a mobilidade é relativamente pequena[44,58].

A mobilidade pode ser assumida como a seguinte somatória

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{ph}} + \frac{1}{\mu_{ii}} + \frac{1}{\mu_{g}} \qquad \text{Eq. 3}$$

onde, μ_{ph}, μ_{ii}, μ_{g} são mobilidades correspondentes ao espalhamento por vibração de rede ou vibração por fónons, por impurezas ionizadas e por contorno de grão respectivamente.

Espalhamento por vibração de rede

O termo devido ao espalhamento por vibração de rede (μ_{ph}), é dado por **[60];**

$$\mu_{ph} = AT^{1/2} f(\theta_D / T) \exp((\theta_D / T) - 1) \qquad \text{Eq.4}$$

onde

$$A = \frac{8\hbar^2}{3(2\pi K_B)^{1/2} q\theta_D m_e^{3/2}} x \frac{\varepsilon x \varepsilon_\infty}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} \qquad \text{Eq.5}$$

onde

m_e - massa efetiva ;

q - carga do elétron;

$\hbar$ - constante de Planck

K_B - constante de Boltzmman

θ_D - temperatura Debye (=570K para SnO_2) **[54]**;

ε e ε_∞ - são constantes dielétricas dados por R. Summitt **[69]**;

Os valores de $f(\theta/T)$ deve ser interpolado da seguinte série de dados:

TABELA 1 - Tabela valores de $f(\theta_D/T)$ **[60]**

θ_D/T	0	0.2	1	3	5	10	20	$\theta_D/T \rightarrow \infty$
$f(\theta_D/T)$	1	0.893	0,672	0,97	1.44	2.11	3,04	$3/8(\pi\, \theta_D T)^{1/2}$

Na figura abaixo é plotado a tabela acima considerando para $\theta_D/T \rightarrow \infty$ os pontos $\theta_D/T = 10^4, 10^5, 10^6$. A curva obtida pode ser ajustado por um polinômio de grau 5.

$$f = C_1 + B_1(\theta_D/T) + B_2(\theta_D/T)^2 + B_3(\theta_D/T)^3 + B_4(\theta_D/T)^4 + B_5(\theta_D/T)^5 \qquad \text{Eq.6}$$

É importante mencionar que em nosso intervalo de temperatura trabalhamos com θ_D/T na faixa de 1 a 20, ou seja valores explícitos na tabela 1.

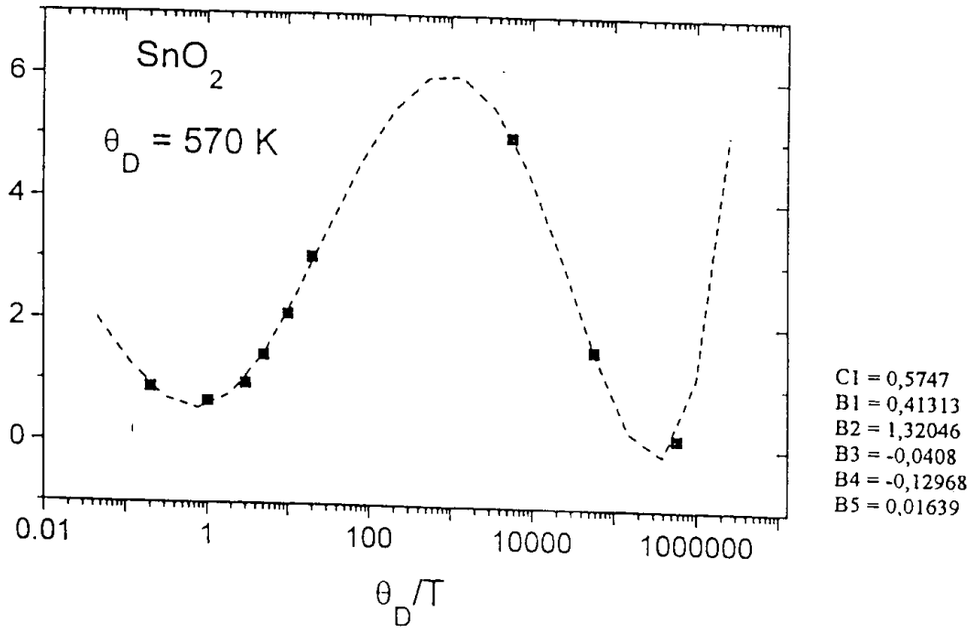


FIGURA 08 - Curva f(θ/T)

Espalhamento por impurezas ionizadas

Como já foi dito há uma grande possibilidade de defeitos em filmes de óxidos semicondutores, que podem ser vacâncias de oxigênio e ou excesso de átomos metálicos para amostras não dopadas ou dopantes externos para amostras dopadas. Estes pontos de defeitos são ionizados ou podem tornar-se ionizados formando centros de espalhamento de portadores de cargas.

A mobilidade devido ao espalhamento por impurezas ionizados pode ser determinado pela equação de Brooks-Hering **[65]**.

$$\mu_{ii} = \frac{128(2\pi)^{1/2}\varepsilon^2(k_B T)^{3/2}}{q^3 m_e^{1/2} N_{ii} \ln(b/n)} \qquad \text{Eq.7}$$

onde

$$b = \frac{96\pi^2 m_e \varepsilon (K_B T)^2}{q^2 h^2} \qquad \text{Eq.8}$$

Na equação, n é a concentração de elétrons livres, que para a simulação foi assumida como igual à da concentração de impurezas ionizadas, Nii. Os demais símbolos apresentam significado usual.

Zhang et al[58] consideram a contribuição para a mobilidade devido a impurezas ionizadas como sendo independente da temperatura, pois consideram o material como um semicondutor degenerado. O mesmo é adotado por Santhi et al.[44].

Espalhamento por contorno de grão

O espalhamento por contorno de grão deve-se às barreiras de potencial nos contornos de grão que impedem a movimentação de carga de um cristalito para outro. A dependência da mobilidade pode ser escrita como [60].

$$\mu = AT^{-1/2} \exp(-qV_B / k_B T) \qquad \text{Eq. 9}$$

onde,

V_b é a barreira de potencial entre os contornos de grãos e $A=qL/(2\pi m_e K)^{1/2}$ depende da amostra utilizada.

É comum assumir que entre os cristalitos ocorra a presença de oxigênio adsorvido quimicamente, e que estes átomos de oxigênio (ou moléculas) podem capturar elétrons da banda de condução e tornar os contornos de grãos negativamente carregados[58]. A influência do espalhamento por contorno de grão é importante quando a largura da camada de depleção torna-se comparável com o tamanho do grão. Daí a implicação em se obter a otimização do tamanho do cristalito [62,64].

Para amostras com alta resistividade o espalhamento por contorno de grão é o principal mecanismos e o valor de V_b apresenta-se entre 0,6-1,2eV[58]. Santhi et al. [44] encontrou V_b=30meV para suas amostra não dopadas, e 20meV para SnO_2 dopado com Sb.

Plotando-se estes mecanismos de espalhamento na faixa de 50 a 300K, obtém-se as curvas da figura abaixo, onde a concentração de elétrons livres é assumida como igual a Nii ($1x10^{18}$ cm^{-3}).

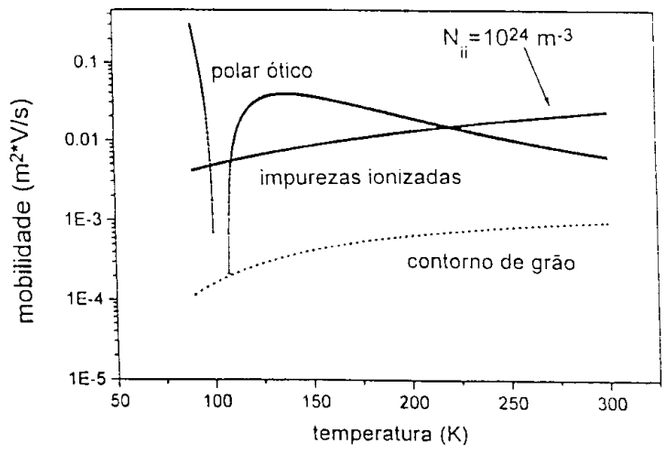


FIGURA 09 - Contribuições dos possívies tipos de espalhamento.para a mobilidade em função da temperatura.

É bastante claro que para amostras policristalinas, o espalhamento por contorno de grão é o fator predominante sobre todo o intervalo de temperatura. A descontinuidade da curva de mobilidade devido ao espalhamento polar ótico está provavelmente ligada a não-validade da expressão para baixas temperaturas, já que a vibração da rede diminui com o abaixamento de temperatura, não sendo lógico que este fator seja dominante sobre o espalhamento por impurezas ionizadas abaixo de 100K, como observado na figura acima.

Conforme a concentração de impurezas ionizadas e elétrons livres aumenta, μ_{ii} cresce em importância chegando a valores menores que μ_g, conforme pode ser visto na figura 10, para uma concentração de elétrons livres n $=5x10^{19}$ cm^{-3}. Isto é particularmente relevante considerando-se que as amostras de Sn O_2 são altamente degeneradas ($n > 10^{20}$ cm^{-3}).

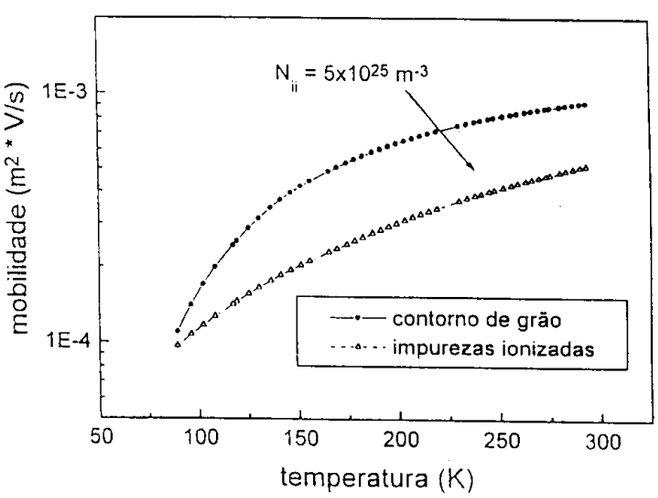


FIGURA 10 - Valores calculados de mobilidade em função da temperatura para $n=5x10^{25}m^{-3}$.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

As amostras estudadas têm apresentado pequeno tamanho dos cristalitos[28], o que deve contribuir para o abaixamento da mobilidade devido ao espalhamento pelo contorno de grão. No item 3.4 os dados experimentais foram convertidos em resistividade e ajustados objetivando estimar a concentração de elétrons livres.

A concentração de portadores pode ser aumentada através da dopagem. Vários dopantes tem sido experimentados em filmes de SnO_2. Dentre eles, o antimônio(Sb), o nióbio (Nb), utilizados como dopantes nas amostras estudadas aqui, o flúor, o fósforo, arsênio, índio, telúrio, tungstênio, cloro, bromo e iodo [1]. Assumindo-se que cada átomo dopante contribui com um elétron livre e comparando com dados experimentais é comum na literatura que a concentração real apresenta-se sempre menor que a esperada, o que tem sido explicado em termos da desordem a altas concentrações.

Terrier et al. [33-37] analisando a influência da incorporação de antimônio, Sb em SnO_2 preparado por sol gel e depositado por molhamento concluem que existe uma diminuição da resistividade com o aumento da dopagem, atingindo seu valor mínimo de $4{,}5x10^{-3}\Omega.cm$, para uma concentração próxima de 10% em mol. O número de portadores de carga é da ordem de $10^{20}cm^{-3}$ e a partir deste valor a resistividade torna-se aproximadamente constante. Tal fato pode ser atribuído ao espalhamento por impurezas, precipitação de Sb_2O_5 ou um aumento de desordem.

Geralmente a transmissão no visível para amostras produzidas por sol-gel [27,28,32-37] varia entre 65 a 80%. Dependendo da aplicação, objetiva-se durante o preparo de condutores transparentes obter, além de uma alta transmitância no visível, uma seletividade apropriada ótica, o que aumenta a sua importância no campo de desenvolvimento de formas alternativas de geração de energia, e ou da conservação de energia, por exemplo através de aquecimentos e resfriamentos de ambientes fechados, que possam ser feitos sem grandes gastos de energia e proporcionando a emissão eficiente de luz. F. Prado et al. [47] estudando filmes de SnO2 depositados por pirólise por nebularização constataram mudanças na condutividade durante o aquecimento em filmes de SnO_2 quando são irradiados com UV(ultravioleta) sob condições ambientes. Tal mudança deve-se a fotodessorção do oxigênio previamente adsorvido, com transferência de elétrons através de barreiras de potencial semelhante ao mecanismo de adsorção química da espécie eletronegativa oxigênio em semicondutores do tipo n [19].

2. PRINCÍPIO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

2.1. Preparo das Amostras - SnO_2

A formação de camadas delgadas pela técnica de molhamento baseia-se na deposição pela emersão do substrato em um banho que contém uma solução de partículas coloidais conforme descrito no item 1.2.1. A suspensão coloidal foi preparada segundo a metodologia de R. S. Hiratsuka et al. [27]. A solução aquosa de Sn^{+4}(0,25M) é obtida a partir da dissolução de $SnCl_4$+$5H_2O$. Essa solução foi usada para a preparação do sol, a partir da hidrólise com hidróxido de amônio. O hidróxido de amônio é adicionado lentamente sob forte agitação até atingir pH=11 induzindo a formação de um precipitado. Este é retirado imediatamente e introduzido em tubos para diálise, que serve para eliminar os íons de cloreto e amônio e foi realizada até a concentração de íons de cloreto atingir valor inferior a 10^{-5} mol / L. O processo permite obter uma suspensão coloidal de concentração 0,12mol/ L de SnO_2. O fluxograma do processo de depósito das camadas delgadas é apresentado na figura 11 [28].

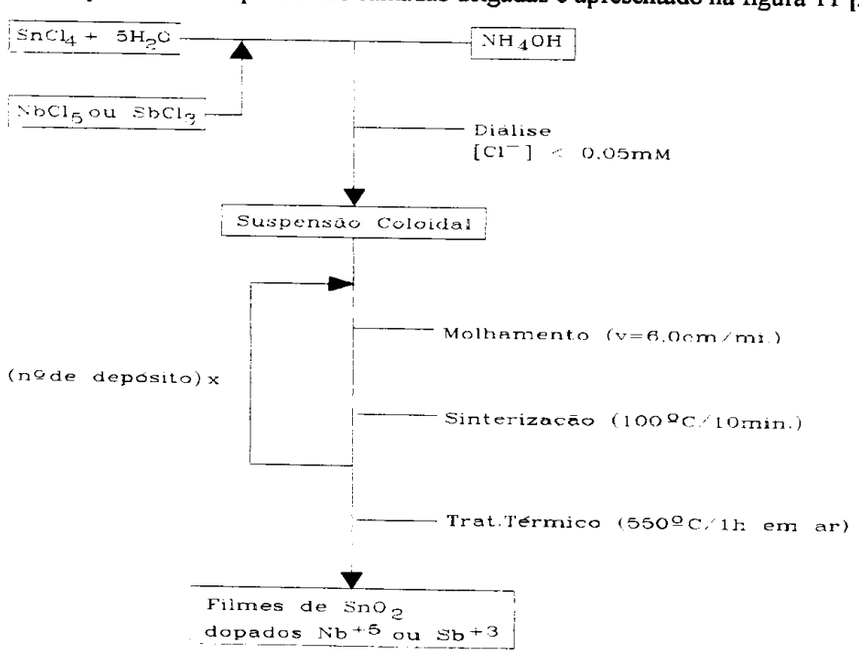


FIGURA 11 - Fluxograma do processo de deposição.

Cada uma das amostras analisadas neste estudo tinha 30 depósitos com velocidade de molhamento de 6,0 cm/min. Os depósitos foram realizados em lâminas de vidro de borossilicato previamente lavados com detergente neutro EXTRAN MA 02, as camadas eram secas a 100°C por 10 minutos, e ao final dos 30 depósitos tratadas a 550°C por 1 hora em ar. Uma das razões pela qual era realizado este tratamento térmico nas amostras dopadas com Sb^{-3} era propiciar sua oxidação para Sb^{+5}já que Sb^{+5} é um doador de elétrons ao passo que Sb^{-3} seria um aceitador[35].

Depois de terminado o processo de deposição das camadas de SnO_2 puras e dopadas com Nb^{-5} e Sb^{+3}, as amostras eram preparadas para as medidas elétricas. Cada amostra era dividida em 4 pedaços. Utilizando-se de uma máscara foram evaporados quatro contatos de área aproximada de 0,8mm^2 dispostos de forma regular, ocupando os vértices de um quadrado de 4 mm de aresta, conforme a figura 12. Os contatos foram feitos por evaporação térmica em vácuo (10^{-5} Torr) em uma evaporadora de produção do próprio Instituto de Física de São Carlos. Em seguida a amostra com os contatos era submetida a um tratamento térmico na faixa de 120 °C a 150°C por 10 a 20 minutos para melhor adesão do eletrodo ao filme além de provável difusão do metal para dentro da amostra. Os eletrodos (fios de cobre) eram fixados nos contatos com tinta prata convencional. Prata (Ag), Cobre (Cu), Ouro (Au) e Índio (In) foram os metais utilizados para a confecção dos contatos.

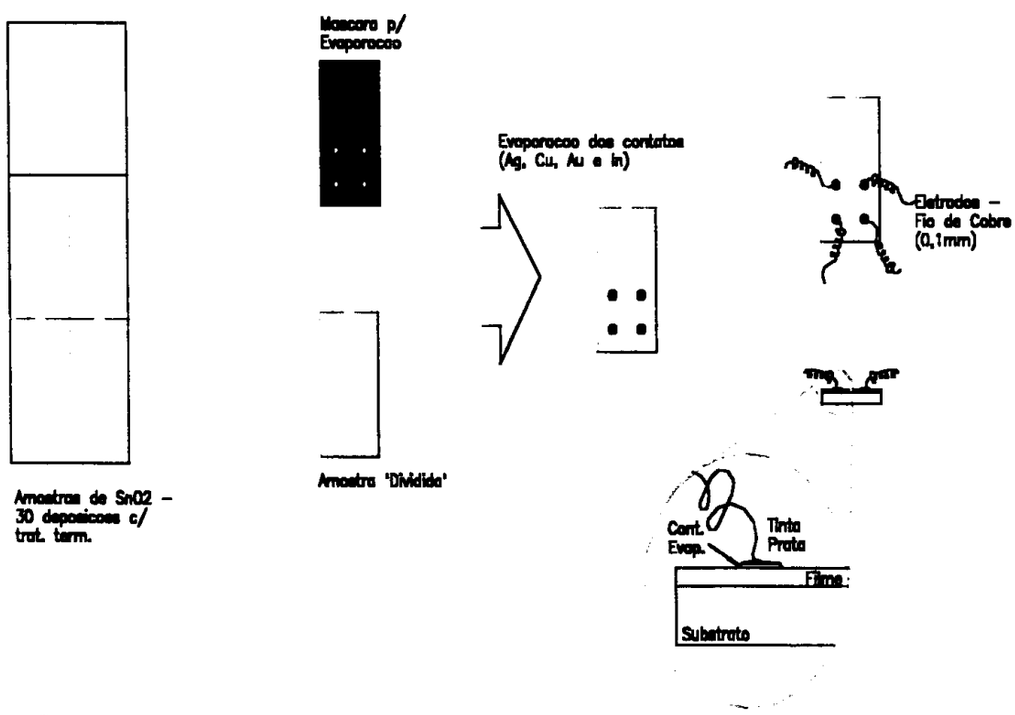


FIGURA 12 – Esquema da confecção dos contatos

Esta configuração foi mantida para as várias amostras durante as medidas de corrente-voltagem, resistência-temperatura com luz e fotocondutividade.

Uma segunda configuração dos contatos foi utilizada. Usando dos mesmos procedimentos de evaporação térmica com duas variantes: uma configuração diferente dos contatos permitindo uma maior área de interação com o filme, e outra, com o filme passando a ser depositado entre os contatos. A ilustração da máscara de sombra utilizada é apresentada na figura 13.

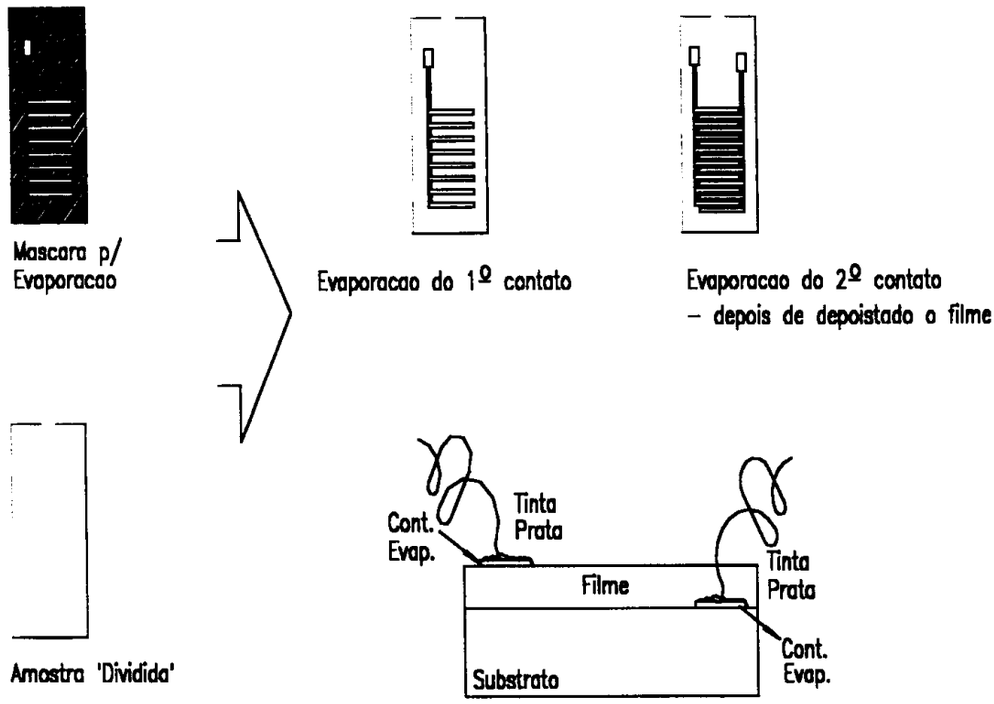


FIGURA 13 - Configuração alternativa dos contatos .

Essa configuração foi proposta para as medidas de impedância complexa. Porém a qualidade dos filmes depositados em cima do primeiro contato não foi boa. Acredita-se que tal fato foi conseqüência da limpeza inadequada dos substratos, uma vez que esta poderia retirar o contato já evaporado e também da impossibilidade de tratamentos térmicos a temperaturas normalmente utilizadas durante o processo de secagem do filme de SnO_2, pois a alta temperatura poderia levar a uma reação dos contatos metálicos com o filme óxido, levando a formação de uma liga metal-SnO_2.

2.2 - Absorção Ótica

Os espectros de absorção ótica foram obtidos em um espectrofotômetro modelo CARY- 17 para o intervalo espectral do visível ao ultra violeta de 200nm a 800nm. Trata-se de um espectrofotômetro de duplo feixe, sendo um para a referência e outro para a amostra.

As medidas foram realizadas com amostra à temperatura ambiente, em ar. As amostras eram fixadas no caminho do feixe. O substrato foi colocado na referência, sendo possível assim subtrair sua influência. Iniciava-se a varredura do comprimento de onda de 800nm para 200nm, os valores de absorção eram registrados em um sistema de aquisição controlado via microcomputador.

A absorção óptica pode ser relacionada com transições próximas do 'gap' de energia. Para semicondutores cristalinos, a absorção óptica para transições próxima ao 'gap' de energia geralmente varia, segundo a equação;

$$(\alpha h\upsilon)^{2/y} = A(h\upsilon - Eg) \qquad \text{Eq. 10}$$

onde A é uma constante de proporcionalidade, α é coeficiente de absorção em qualquer comprimento de onda; Eg é a 'gap' de energia; $h\upsilon$ é a energia de um fóton; e y igual a 1 ou 4 para as transições direta e indireta respectivamente. Se y=4 a relação acima também pode aplicar-se para semicondutores amorfos. Na verdade a eq. 10 é um pouco mais complexa para a transição indireta pois deve-se levar em conta emissão e absorção de fônons **[34,38]**, no entanto no presente trabalho não está sendo considerado por se tratar de um fator pequeno e que está embutido na própria imprecisão da estimativa do gap de energia das amostras policristalinas crescidas por sol gel, não sendo considerado pela maioria dos autores**[51]**.

A variação do coeficiente de absorção é deduzido a partir da variação da densidade óptica em função do comprimento.

$$\alpha = \frac{2.3026\ D.O}{E} \qquad \text{Eq.11}$$

onde D.O é absorbância ou densidade óptica do material e 'E' é a espessura da amostra (do filme).

Portanto um gráfico de $(\alpha h\upsilon)^2$ x $h\upsilon$ permite determinar a energia da banda proibida Eg, para amostra com transição direta, ao passo que um gráfico de $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ x $h\upsilon$ aplica-se para amostras com transição indireta. Isto é feito extrapolando-se sua porção linear para $\alpha h\upsilon = 0$. Pode-se ainda distinguir a natureza da transição (direta e indireta) estudando a dependência espectral do coeficiente de absorção e escolhendo-se o melhor ajuste.

2.3. Medidas de Corrente-Voltagem

As medidas de condutividade elétrica constituem técnicas sensíveis e versáteis, tanto para o estudo do comportamento elétrico dos materiais quanto para a caracterização dos defeitos pontuais. As medidas de corrente contínua podem ser feitas com dois ou quatro eletrodos. As medidas com dois eletrodos permite determinar a resistência total de um corpo. Para o caso de uma amostra policristalina, no valor desta resistência estão embutidas a resistência dos contornos de grãos, a resistência interna dos grãos e a resistência dos contatos.

Na figura 14 é esquematizado a montagem para a realização das medidas de corrente-voltagem, bem como das medidas de resistência-temperatura. Acompanhando o esquema pode-se ver a câmara de vácuo ou mais conhecidamente como criostato separado em duas partes: interna e externa. A parte interna composta pelo 'dedo frio', onde a amostra era fixada, e pelo reservatório de nitrogênio líquido. Por meio de um termopar Cromel-Constantan fixo junto ao dedo frio podia-se verificar a temperatura da amostra. Com este criostato podia-se resfriar a amostra para aproximadamente a temperatura de nitrogênio líquido (77K). Na parte externa estão localizados o medidor de pressão, a saída para o sistema de vácuo (Bomba mecânica), capaz de atingir 10^{-3} Torr. Os eletrodos da amostra foram soldados em passantes de correntes especiais para vácuo com saída externas tipo BNC, também localizados junto a parte externa do criostato. A tensão foi aplicada com uma fonte modelo 6510A DC Power Supply da Hewlett Packard em um dos eletrodos e a corrente medida com um eletrômetro 610C Solid State da Keithley Instruments em um outro eletrodo.

Durante as medidas, um procedimento comum era verificar a simetria da resposta, isto é, levando se em conta a polarização. Deste constatou-se que a polarização não provocava alteração no resultado. Algumas vezes a corrente não era estável e as medidas não foram possíveis de se realizar, ainda que o eletrômetro apresente uma capacidade de detectar valores de corrente baixíssimos, da ordem de 10^{-15} A

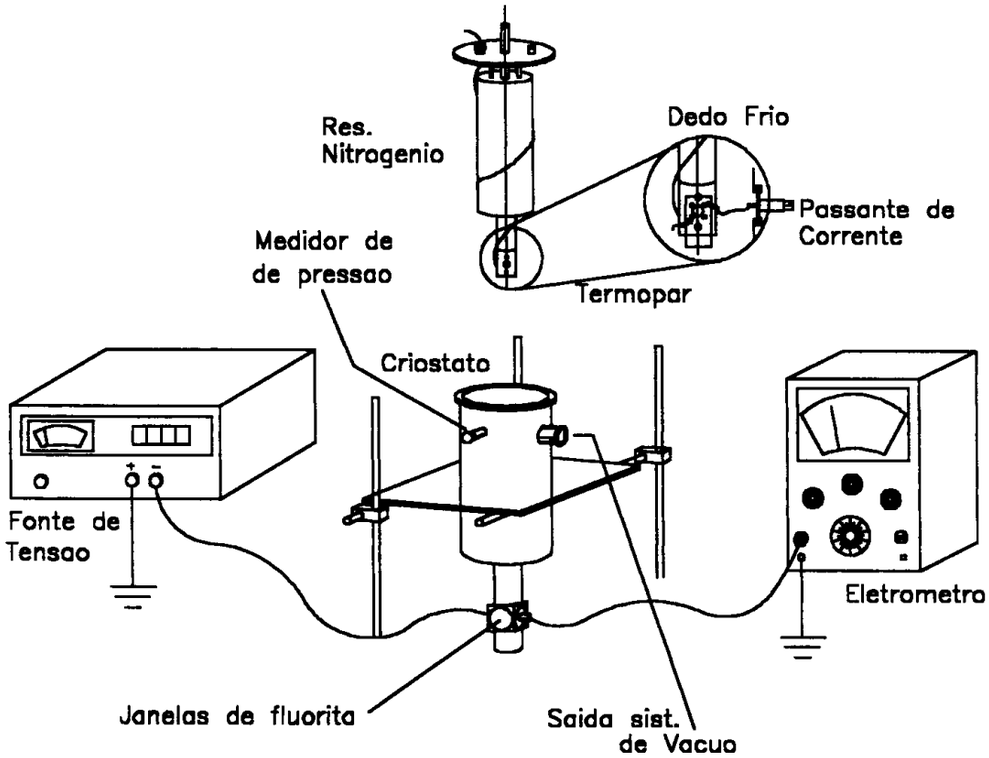


FIGURA 14 - Esquema para medidas de IxV - 02 eletrodos.

2.4. Medidas de RxT com Luz

Para as medidas de RxT utilizou-se da mesma configuração da figura 14. O procedimento consistia em resfriar a amostra até a temperatura de 77K aproximadamente e esperar seu retorno à temperatura ambiente. Para isso introduzia-se nitrogênio líquido no reservatório (figura 14), uma vez que este fica isolado pelo vácuo, a evaporação do nitrogênio dá-se de forma lenta. Durante este ciclo era feito a aquisição do valor da temperatura por um termopar Cromel-Constantan e simultaneamente o valor da corrente era coletado para uma tensão fixa.

O criostato é provido de uma janela de fluorita, pela qual era feita a incidência de luz. Utilizou-se de uma lâmpada de mercúrio como fonte de luz, um monocromador para selecionar o comprimento de onda de luz desejado e de uma lente convergente para focalizar a luz monocromática na amostra mais propriamente entre os contatos (figura 16).

Tal procedimento foi repetido várias vezes, para diferentes amostras, com diferentes contatos, para diferentes condições de pressão, temperatura e valores de tensão, bem como para valores diferentes do comprimento de onda da luz incidente.

Vale lembrar que as propriedades elétricas do dióxido de estanho estão intimamente relacionadas com condições da superfície do material (item 1.3.2) e que estas por sua vez estão ligadas às condições de pressão, temperatura e da composição dos gases da atmosfera em que se encontra a amostra. Sabe-se também que para certos comprimento de onda pode-se provocar a fotodessorção de oxigênio previamente adsorvido na superfície do material, alterando assim sua condutividade[19]. Portanto, as medidas de resistência-temperatura sob influência de luz monocromática são informações importantes na compreensão dos mecanismos de transporte elétrico presentes neste material.

2.5. Fotocondutividade

Um raio de luz monocromática consiste de pacotes de energia de magnitude $h\nu$, onde h é constante de Planck e ν é a freqüência da radiação. Durante o processo de interação esta energia é completamente transferida para o elétron. A explicação de Einstein para o efeito fotoelétrico abriu caminho para interpretação da interação da radiação com a matéria, particularmente absorção óptica, fotocondutividade, efeito fotovoltáico e outros fenômenos relacionados.

O princípio básico envolvido na fotocondutividade é simples. Quando fótons de energia maiores que o valor da banda proibida do material estudado são incididos sobre uma amostra fotocondutiva elétrons e buracos são criados nas bandas de condução e valência respectivamente, aumentando a condutividade da amostra. Embora geralmente esta radiação é de energia maior que a banda proibida, alguns semicondutores podem apresentar fotoresposta para energias menores que o valor do banda proibida devido a presença de impurezas, isto é, uma energia levemente menor que o da banda de energia pode ser absorvida pelo átomo da impureza e um elétron ser liberado para a banda de condução. Portanto a fotocondutividade é devido a absorção de fótons (ou por um processo intrínseco ou por impurezas com ou sem interação de fónons), levando à criação de portadores de carga na banda de condução e/ou na banda de valência.

A fotocondutividade é uma ferramenta poderosa em estudos de armadilhas oticamente ativadas, pois traz informações a respeito da cinética dos portadores de carga. Há vários métodos independentes envolvidos na cinética de portadores de cargas, e estes parâmetros variam de amostra para amostra, pois podem ser sensíveis a fatores tais como temperatura, níveis de radiação, efeitos de contatos e condições de superfície

Os sinais de fotoresposta apresentados no item 3.5 são dados em duas formas: com o valor da corrente real para a voltagem aplicada, e na forma de taxa de excitação, isto é, a taxa de variação da corrente, pela variação do comprimento de onda, ($dI/d\lambda$). A corrente que flue através da amostra quando não há radiação incidente (corrente no escuro) muda com a temperatura e voltagem aplicada e portanto, procurou-se sempre mencionar estes parâmetros. Obviamente, a magnitude do sinal de resposta também depende da intensidade da radiação, da voltagem aplicada e da próprio material. A luz foi incidida entre os dois eletrodos, pelos quais era aplicada a voltagem e coletado a corrente, de maneira que as distâncias fossem simétricas e de modo que sempre se tivesse uma mesma área de incidência.

Uma vez que a magnitude do sinal de resposta depende da intensidade da radiação é necessário escolher uma fonte de luz adequada para a região do espectro que se deseja investigar.

Baseado no espectro de fotocondutividade para monocristais de SnO_2 **[54,55]** apresentado na figura 15 conclui-se que os filmes de SnO_2 apresentam fotoresposta na região do ultravioleta (300-400nm) e ultravioleta distante (225-300 nm). E, portanto as fontes de luz mais indicadas seriam as lâmpadas de arcos. Esta são formadas pela passagem de corrente entre eletrodos separados por um gás vapor. A passagem da corrente causa excitação atômica no meio, e na posterior relaxação há emissão de luz. Dependendo do gás e da pressão, parte da radiação é emitida na região do ultravioleta.

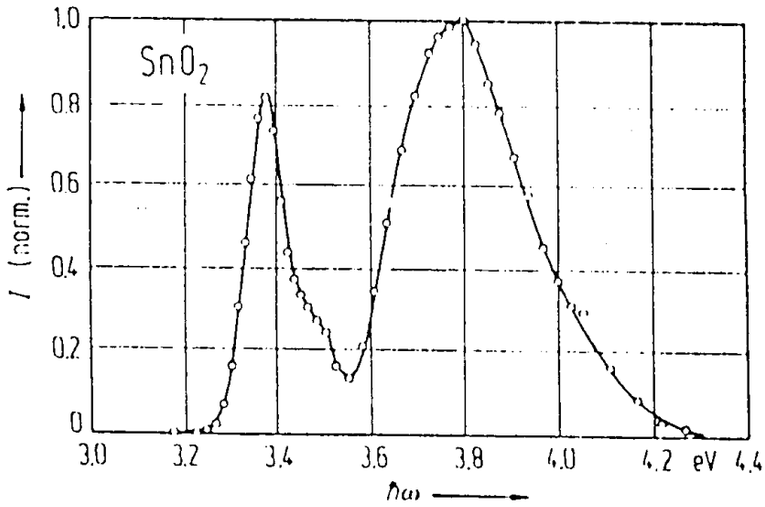


FIGURA 15 – Espectro de fotocondutividade para cristais de SnO_2[**54,55**].

Como um primeiro critério de avaliação para a escolha de uma lâmpada como fonte de excitação é que esta apresente um espectro contínuo na região de interesse, bem como uma potência razoável nesta região.

O procedimento consistia em colocar as amostras no criostato (descrito no item 2.4), excitá-la com luz monocromática de vários comprimentos de onda e verificar o comportamento da corrente. A varredura dos comprimentos de onda foi realizada por meio de um monocromador acionado por um motor de passo controlado pelo sistema de aquisição, que é monitorado por um microcomputador. Na figura 16 é apresentada a montagem do experimento.

Como fonte de luz foram utilizadas as lâmpadas de mercúrio de 400W, de tungstênio (650W), xenônio (450W) e deutério. Uma lente convergente foi usada para focalizar a luz monocromática entre os eletrodos da amostra.

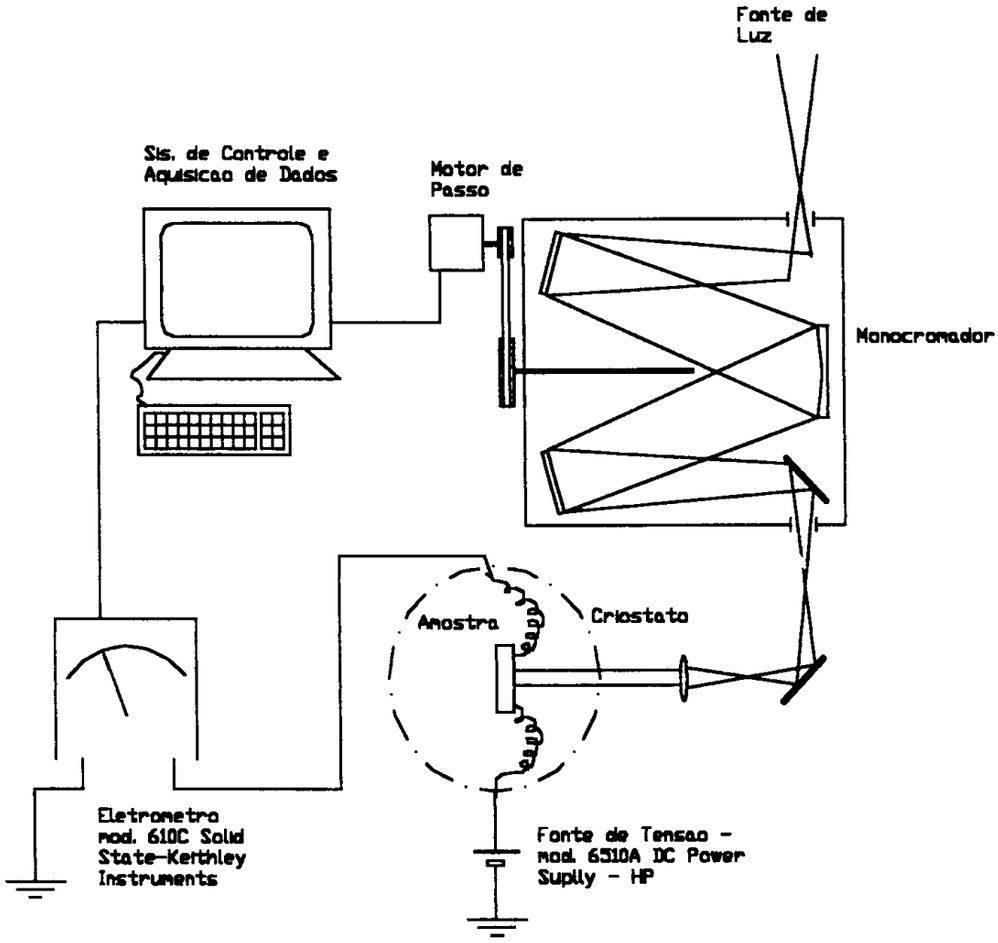


FIGURA 16 - Montagem experimental para medir fotocondutividade.

ESC-USP

Nas primeiras tentativas de se medir fotocondutividade das amostras foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de 400W, que já vinha sendo utilizada para bombear a amostra com comprimentos de onda fixos cujo espectro é apresentado na figura 17. A inexistência de um espectro contínuo dificulta a varredura, as linhas espectrais da lâmpada provocam picos de excitação, o que pode vir a mascarar o sinal de resposta. E ainda, uma baixa intensidade da região do UV não permitiu obter resultados com esta fonte.

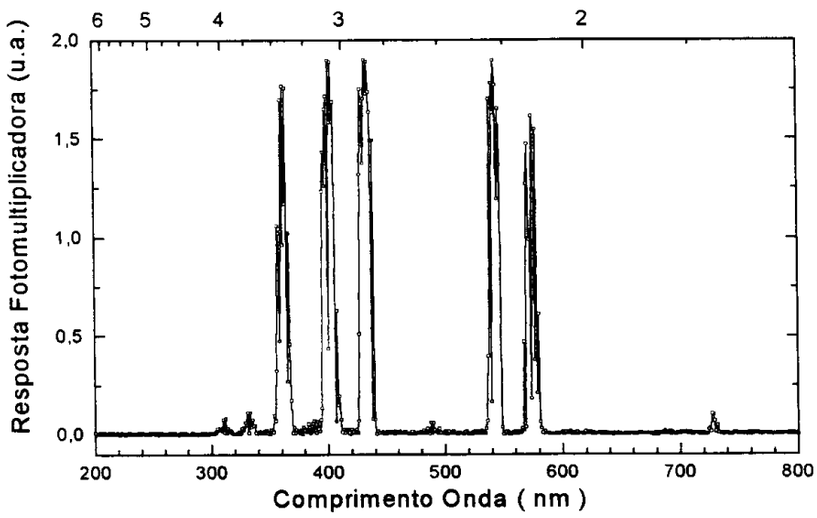


Figura 17 - Espectros para lâmpadas de mercúrio (400W)

Optou-se então pela utilização de uma lâmpada de tungstênio de 650W. Embora possa se notar que seu espectro, apresentado na figura 18, seja limitado para o comprimento de onda maiores que 350nm, trata-se de um espectro contínuo com melhores chances de resultados.

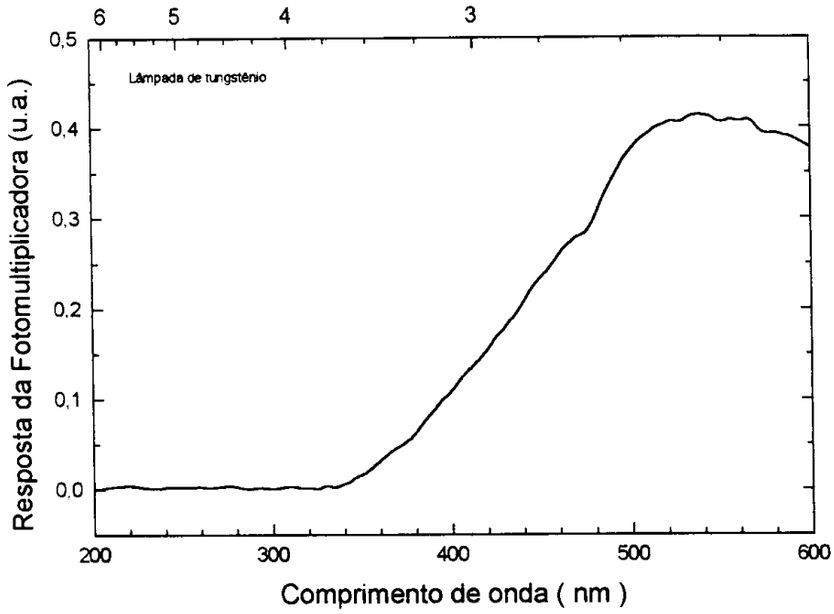


Figura 18 - Espectros para lâmpadas de Tungstênio (480W)

Na figura 19 é apresentado a distribuição de energia da lâmpada de xenônio 450W utilizada. Com esta lâmpada pode-se obter resultados para comprimentos de ondas menores que os com a lâmpada de tungstênio, ainda que não possibilite uma varredura muito ampla na região do ultra violeta.

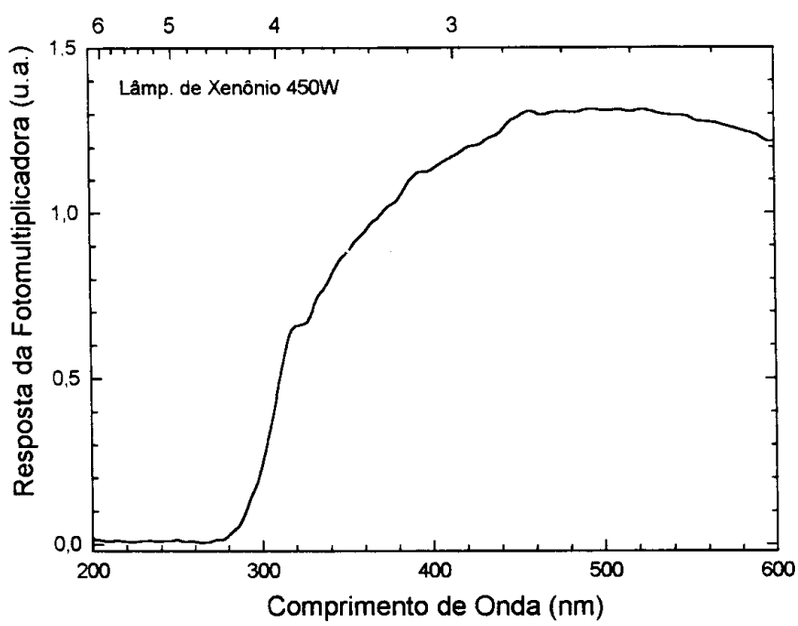


Figura 19 - Distribuição de Energia da lâmpada de Xenônio

Uma lâmpada de deutério, cuja a distribuição de energia é apresentada na figura 20, foi utilizada como fonte de luz para comprimentos de onda menores a 360nm.

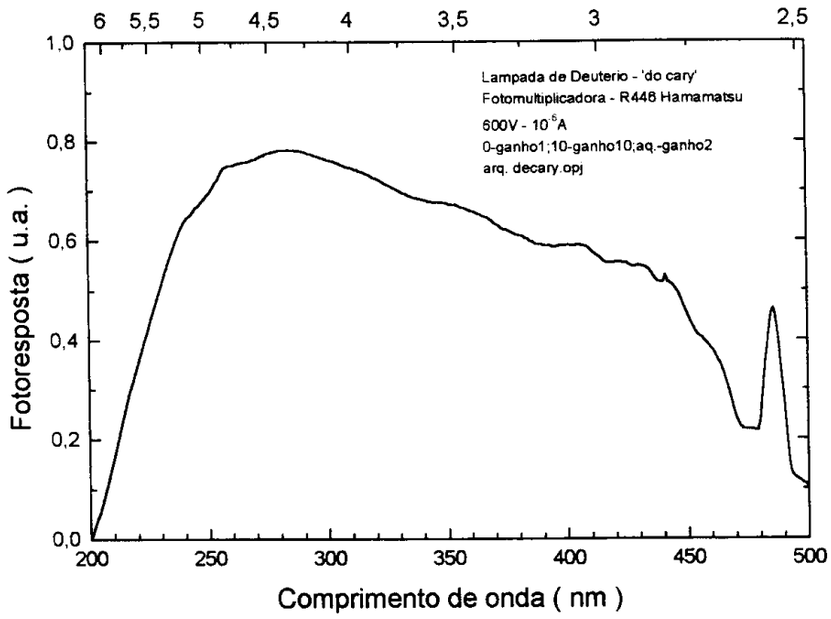


Figura 20 - Espectro de distribuição de energia para lâmpadas de deutério utilizada.

Os valores da banda proibida de energia de isolantes e semicondutores são comumente medidos por métodos que se baseiam na dependência da densidade de portadores livres; da variação do coeficiente de absorção, da excitação da fotocondutividade e da luminescência com o comprimento da radiação emitida resultante da recombinação de elétrons e buracos livres com a temperatura. Os métodos de determinação da banda proibida através da variação da fotocondutividade com o comprimento de onda assemelham-se com o método já comentado anteriormente para análise do espectro de absorção, pois tratam-se de caminhos alternativos para detectar a absorção, através da corrente causada por portadores resultantes da absorção. É comum os espectros de fotocondutividade apresentarem um acentuado máximo para um determinado comprimento de onda, que por sua vez é levemente maior que o borda de absorção do material. Para comprimentos de onda maiores que este máximo a excitação decai devido ao decréscimo de portadores livres gerados pela absorção. Para comprimentos de ondas ligeiramente menores que o máximo, a radiação está sendo absorvida mais fortemente e produzindo excitação somente próximo a superfície[70]. Uma vez que é comum que esta

região seja caracterizada por imperfeições, e que essas provoquem recombinações rápidas, a excitação da fotocondutividade é um pouco limitada na superfície. E portanto a localização do máximo na curva de resposta é dependente da espessura da amostras e de parâmetros de recombinação .

2.6 Espectroscopia dos gases

Conforme dito anteriormente no item 1.3.2, os filmes de SnO_2 podem sofrer mudanças na condutividade devido a sua interação com um gás, pela transferência direta de elétrons do gás adsorvido para o semicondutor ou através da reação do gás reagente com uma superfície de oxigênio previamente adsorvida. Com objetivo de se verificar e quantificar esta propriedade foi realizado este experimento, o qual denominou-se por espectroscopia dos gases.

O esquema da montagem está na figura 21. Utilizando um espectrômetro de massa, QMG 064 da Balzer, capaz de detectar o valor de pico da massa correspondente (entre 0 a 64 u.m.a) para alguns gases (H_2, He, H_2O, N_2+CO, O_2, Ar, CO_2) filtrar este valor corrigindo-o com o fator de calibração correspondente e mostrar em forma de pressão parcial, monitorou-se a pressão total e parcial dentro do criostato em função do tempo durante um tratamento térmico (200°C).

Em um primeiro ciclo somente o criostato (sem a amostra) foi monitorado. Cada ciclo tem a duração de 6 horas, onde 80 minutos depois de acionado o sistema de vácuo inicia-se um tratamento térmico 200°C por 3 horas. A pressão total e parcial de cada gás durante todo ciclo é armazenado por meio de um sistema de aquisição até que se complete as 6 horas. O mesmo procedimento é adotado para o segundo ciclo, que é realizado com a amostra, a qual foi submetida a um tratamento térmico de aproximadamente 200°C em ar antes de ser introduzida no criostato. Os resultados 'com amostra' e 'sem amostra' eram comparados, objetivando encontrar os possíveis gases que estariam sendo liberados pela amostra durante o tratamento térmico.

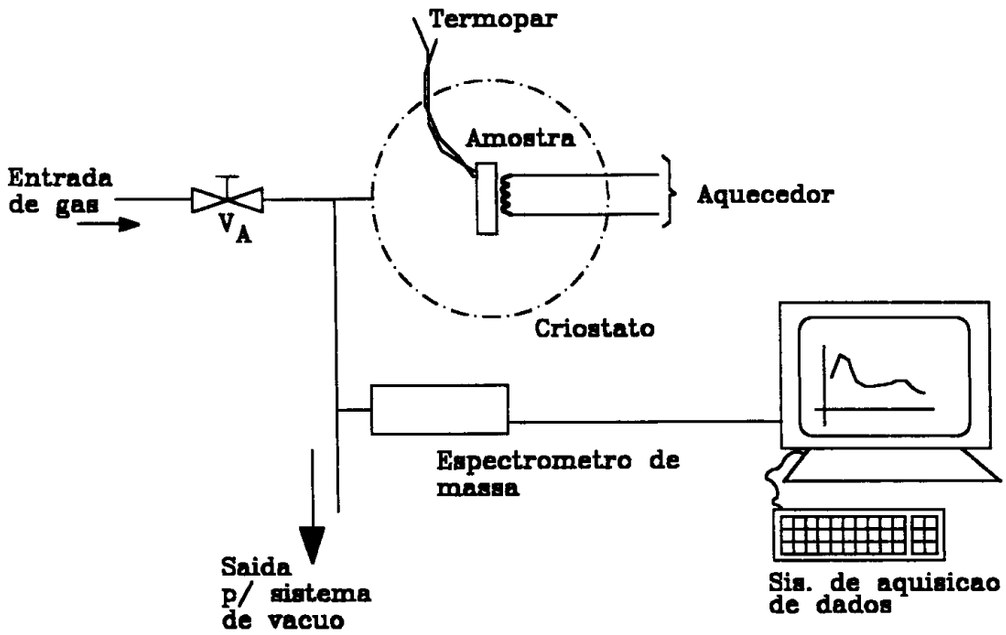


FIGURA 21 - Esquema para espectroscopia dos gases.

Em um segundo experimento no intuito de estudar o comportamento da condutividade da amostra para tratamentos em diferentes atmosferas foi realizado utilizando-se de uma montagem semelhante a apresentada na figura 14, onde se tinha a possibilidade de introduzir um gás reagente dentro do criostato, válvula Va da figura 21. Primeiramente media-se os valores de corrente em função da voltagem para amostra após esta ser submetida a um tratamento térmico (200°C) em vácuo. Então, através da válvula, Va, possibilitava-se a entrada do gás reagente no criostato e realizava um novo tratamento térmico sob a atmosfera rica com o gás reagente. Esperava-se o retorno a temperatura ambiente e novos valores de corrente eram coletados. Os resultados obtidos após os tratamentos térmicos eram analisados.

3. RESULTADOS

3.1 Absorção Óptica

A figura 22 mostra o espectro de absorção ótica para as amostras de SnO_2 pura e dopadas com Sb e Nb. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrofotômetro modelo CARY- 17.

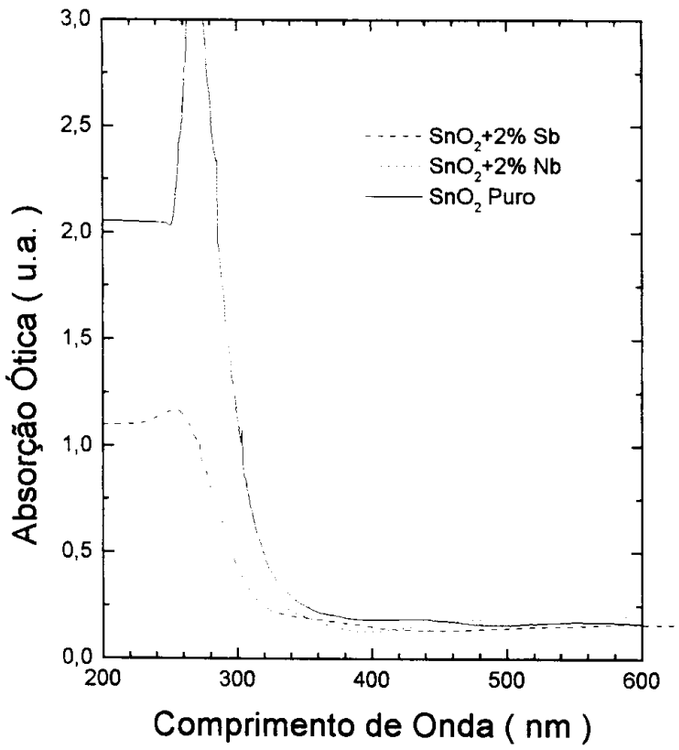


FIGURA 22 - Espectro de absorção ótica no intervalo de 200 a 600 nm a 300 K. Linha cheia - SnO_2 puro, linha pontilhada - SnO_2 dopado com 2% de Nb, linha tracejada - SnO_2 dopado com 2% de Sb

Há uma boa transparência na região do visível, com a absorção intensificando-se e tornando-se alta para comprimentos de onda abaixo de 300nm. As lâminas de vidro de borossilicato utilizadas foram colocadas na referência eliminando assim a influência do substrato.

Pode-se relacionar os aumentos de absorção com transições do gap de energia de SnO_2. Para todos os casos existe aumento acentuado a partir de 350 nm, sugerindo uma transição superior a 3,5 eV, o que está em acordo com a literatura. Os resultados indicam uma fotoexcitação acentuada para uma energia maior para a amostra dopada com Nb e ainda maior para a amostra dopada com Sb. Ambas apresentando um aumento na absorção para regiões abaixo de 400 nm. Portanto, pode-se dizer que o processo de dopagem da amostra diminui o 'gap' de energia dos filmes de SnO_2. Isto é verdade principalmente para o ajuste de 'gap' indireto conforme será visto abaixo.

Conforme foi descrito no item 2.2, estudando a dependência espectral do coeficiente de absorção pode-se distinguir a natureza da transição (direta e indireta) e determinar a energia da banda proibida Eg. A seguir são apresentados na figura 23 os ajustes para ambas as transições, os gráficos (a),(b) e (c) segundo ajuste para a transição indireta e os gráficos (d), (e) e (f) para transição direta para as amostras pura e dopadas com Sb e Nb, respectivamente. O coeficiente de absorção foi calculado a partir dos resultados de densidade ótica para a temperatura de 300K utilizando-se da equação 11. Foi adotado L=6000Å para o cálculo de α, pois levou-se em conta que o filme foi depositado em ambos os lados do substrato. Os ajustes para a transição indireta apresentam curvas mais lineares. Observando a tabela 2 nota-se que em todas as amostras a energia para a transição direta é superior ao da transição indireta, além disso, a região linear é maior no ajuste para a transição indireta e apresenta um fator de correlação maior que para o ajuste de transição direta, o que leva a acreditar que a transição indireta é predominante.

Os valores encontrados para Eg estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores do 'gap' de energia, Eg , para SnO_2

Amostras	Eg - Direto	Eg - Indireto
SnO_2 Puro	4,14	3,52
SnO_2 + 2% Sb	4,14	3,31
SnO_2 + 2% Nb	4,16	3,45

Outro ponto de suporte para a transição ser indireta e que medidas com luz mostradas a seguir no item 3.4 foram feitas usando luz monocromática de 305nm como fonte de excitação. Isto corresponde a aproximadamente 4,05eV, o qual é bem acima da energia estimada para a transição indireta, porém abaixo da energia estimada para a transição direta. Porém existe a possibilidade, uma vez que utilizou-se de uma lâmpada de mercúrio como fonte de excitação, (item 2.4) e um monocromador para selecionar o comprimento de onda, que a luz incidida apresente com um 'alargamento da linha', ou seja, que comprimentos de ondas próximos a 305 nm possam estar sendo incididos e provocando a transição direta.

A borda de absorção mostrada na figura 23 apresenta um pico relativamente estreito, particularmente para a amostra pura. Este tipo de comportamento tem sido observado para amostras de bandgap direto [59] e é característico da absorção por excítons. Estes pares elétron-buraco podem ser criados por fótons de alta energia. Para amostras de gap indireto no entanto, seria esperado a existência de degraus na borda de absorção. Devido à natureza um tanto quanto obscura da transição eletrônica das amostras investigadas, a possibilidade da absorção por excítons deve ser investigada no futuro.

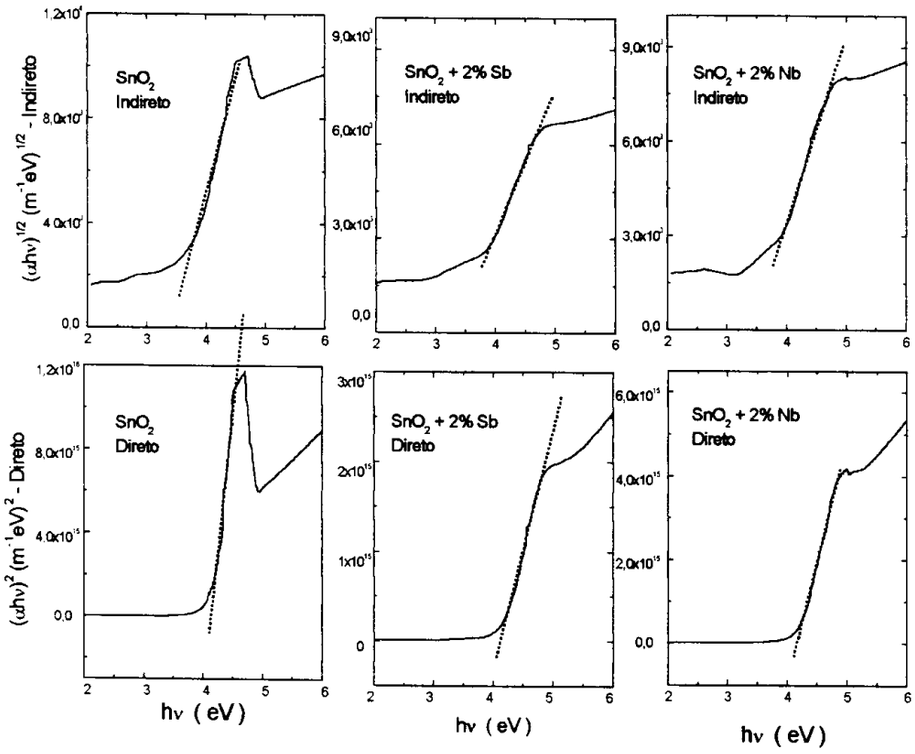


FIGURA 23 - Gráficos de ajuste para as transições diretas -$(\alpha h\upsilon)^2$ e indiretas -$(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ versus a energia do fóton, $h\upsilon$ para as amostras pura e dopadas com Nb^{+5} e Sb^{+3}.

A inclusão do dopante Sb diminui a transição de gap indireto para 3,31eV. Este decréscimo pode ser relacionado a alto nível de dopagem, o qual pode alterar o diagrama de estrutura de bandas, ou a interação elétron-impurezas a qual pode mudar o contorno ('edge') para a energia de fóton. Por outro lado os dopantes inibem o crescimento dos cristalitos[28]. A medida que os domínios cristalinos se reduzem há um deslocamento da borda de absorção para a região do visível [71], porém nos nossos resultados, nenhuma alteração na transmitância no visível foi verificada devido a incorporação de dopantes.

3.2 - Corrente x Voltagem

Os resultados das medidas de corrente contínua utilizando dois eletrodos para amostras de SnO_2 dopadas com 2% de Sb e Nb são apresentados nas figuras 24 e 25 respectivamente. Os contatos confeccionados de tinta prata assim como os demais contatos feitos por evaporação, Au, Cu e In, apresentam uma boa linearidade o indica a ohmicidade dos mesmos, pelo menos a temperatura ambiente. À temperaturas maiores que ambiente, Souza [28] observou para estas amostras um comportamento não linear das curvas de corrente-voltagem. A medida que a temperatura aumenta é mais evidente o desvio de um comportamento ôhmico e a forma da curva de corrente-voltagem apresenta um típico comportamento de emissão termiônica. O modelo de Poole-Frenkel [66] utilizado para descrever o comportamento não ôhmico dos materiais cerâmicos pode ser ajustado neste caso indicando que a condutividade elétrica nos contornos de grãos das camadas delgadas resultam do aumento, sob efeito do campo elétrico, da excitação dos níveis aceitadores ionizados localizados na interface entre os grãos[28].

O desvio da lei de Ohm torna-se mais acentuado com o aumento da temperatura e pode sugerir a presença de uma zona de depleção de elétrons na região do contorno de grão e conseqüente aparecimento de uma barreira de potencial. A largura, W e a altura das barreira de potencial, Vb são dependentes do número de estados doadores ionizados por unidade de volume, N_d^+ e da densidade eletrônica superficial de cargas localizadas em armadilhas na interface, Q_s [67].

$$W = Q_s / 2\, e\, N_d^+ \qquad \text{eq. 12}$$

$$Vb = Q_s^2 / 2\, \varepsilon_0 \varepsilon_R\, e\, N_d^+ \qquad \text{eq. 13}$$

FSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

As armadilhas de cargas podem resultar de ligações insatisfeitas nas interfaces entre os grãos ou da presença de uma camada de impurezas, que pode ser o excesso de oxigênio em relação ao interior do grão. Souza[28] notou que para estas amostras a densidade das armadilhas diminui com o aquecimento das amostras. Este resultado também sugere a presença de oxigênio adsorvido agindo como aceitador no contorno de grão [68].

É importante ressaltar que foi preservada a geometria da distribuição dos contatos na superfície da amostra em todas as amostras investigadas e que a mesma foi mantida estritamente no escuro, o que permite a comparação.

Nas figuras 24 e 25 são apresentados quatro resultados referentes a variação da corrente nas amostras de SnO_2 dopadas com Sb e Nb respectivamente. Foram realizados 3 séries de medidas para cada amostra que são apresentados conjuntamente nos gráficos D de cada figura. Todas as medidas foram feitas com a amostra no escuro seguindo a ordem: a primeira foi realizada à temperatura ambiente (300K), a segunda à temperatura de nitrogênio líquido (77K), a terceira foi realizada após o retorno à temperatura ambiente. Embora a amostra dopada com Nb apresente uma diferença entre a primeira e terceira medida de corrente-voltagem muito maior, para todas as amostras nota-se uma melhora na condutividade. O comportamento visto na figura 25C deve-se provavelmente a um erro experimental devido a uma mudança na escala do eletrômetro. O baixo valor de corrente obtido na primeira serie de dados das amostras dopadas com Nb à temperatura ambiente e a pequena diferença com os resultados à temperatura de nitrogênio líquido indica que as amostras recém depositadas tem um número menor de portadores de carga. Já as medidas IxV das amostras dopadas com Sb indicam a presença de um maior número de portadores para as amostras recém depositadas. Com o retorno à temperatura ambiente em vácuo novos portadores de carga são produzidos e há uma melhora significativa na condução das amostras de Nb, aproximadamente duas ordens de magnitude. Tal fato sugere que os processos envolvidos no transporte elétrico nestas amostras agem de forma diferente para cada um dos dopantes. Ambos os dopantes inibem o crescimento de grãos e apresentam tamanho de cristalito aproximadamente igual (amostras com 30 depósitos e com 2% de dopante o tamanho estimado é de 2,9nm e 2,7nm para Sb e Nb respectivamente[28]), porém poderiam estar contribuindo para formação de diferentes níveis localizados na interface dos grãos que facilitem o processo de adsorção e dessorção discutidos no item 1.3.2. Realizamos medidas de espectroscopia por difração de raio X (EDX) nessas amostras para verificar a incorporação do dopante. Nas amostras dopadas com Nb constatou-se uma incorporação menor, isto é, uma

menor concentração de Nb do que a que seria esperada devido a adição de durante o preparo da amostra, o que poderia explicar o número menor de portadores. A amostra dopada com Sb, recém depositada também apresenta baixos valores de condutividade o que sugere que a oxidação de Sb^{+3} pode não ter sido completa.

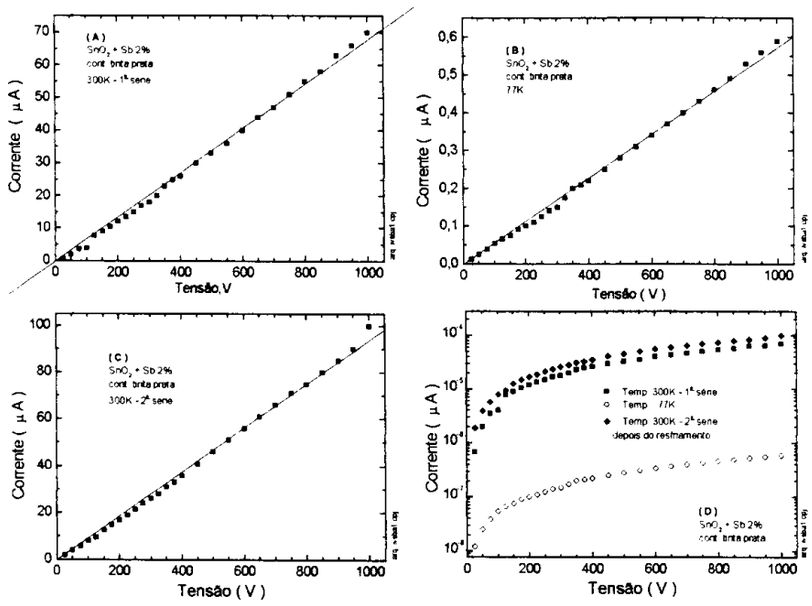


FIGURA 24 - Curva VxI para SnO_2 +2% Sb recém depositada: **(A)** *300K - 1º série ;* **(B)** *a 77K - 2º série;* **(C)** *300K - 3º série;* **(D)** *Todas as séries de medidas..*

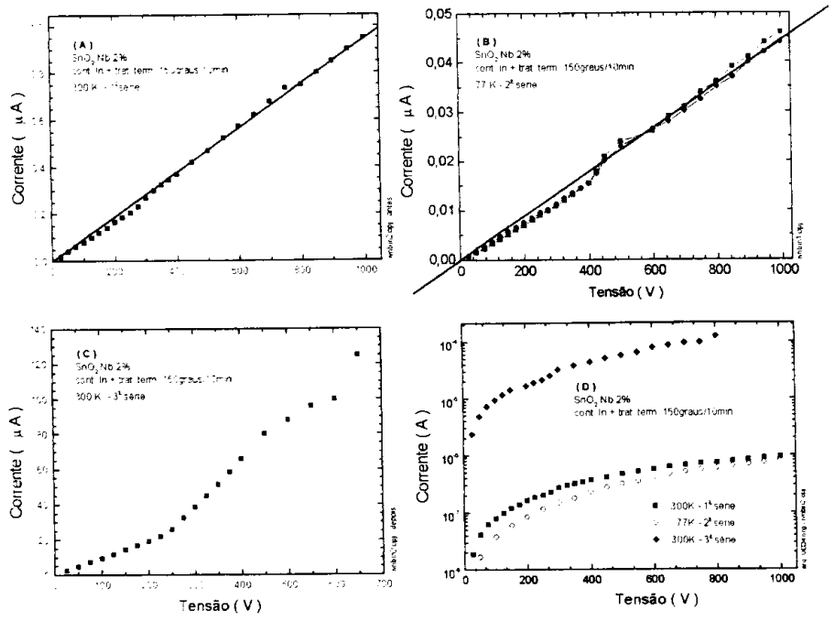


FIGURA 25 - Curva VxI para SnO_2 +2% Nb recém depositada: **(A)** *- 300K - 1º série;* **(B)** *a 77K - 2º série;* **(C)** *- 300 - 3º série* **(D)** *Todas as séries de medidas..*

Marton et al. [11] observou comportamento semelhante para amostras (produzidas por evaporação e dopadas com Boro e Antimônio) recém depositadas quando estas eram submetidas a um ciclo de temperatura -60°C a +175°C para qual sugeriu que as mudanças poderiam estar relacionadas com defeito entre grãos. Em suas amostras, durante o aquecimento, o número de contorno de grãos poderia decrescer e produzir uma diminuição na resistividade. Isto certamente não é o que ocorre nas amostras analisadas aqui, pois o resfriamento a 77K não deve estar alterando o número de contornos de grão. O mais provável é que o resfriamento em vácuo provoca a eliminação de espécies previamente adsorvidas, diminuindo a densidade de armadilhas e conseqüentemente aumentando o número de elétrons livres quando a temperatura retorna a 300K, diminuindo a barreira de potencial nos contornos de grãos, o que propicia um aumento na condutividade da amostra.

Nas figuras 26 e 27 são apresentados a variação da corrente com a temperatura para as amostras dopadas com Sb e Nb para diferentes valores de tensão.

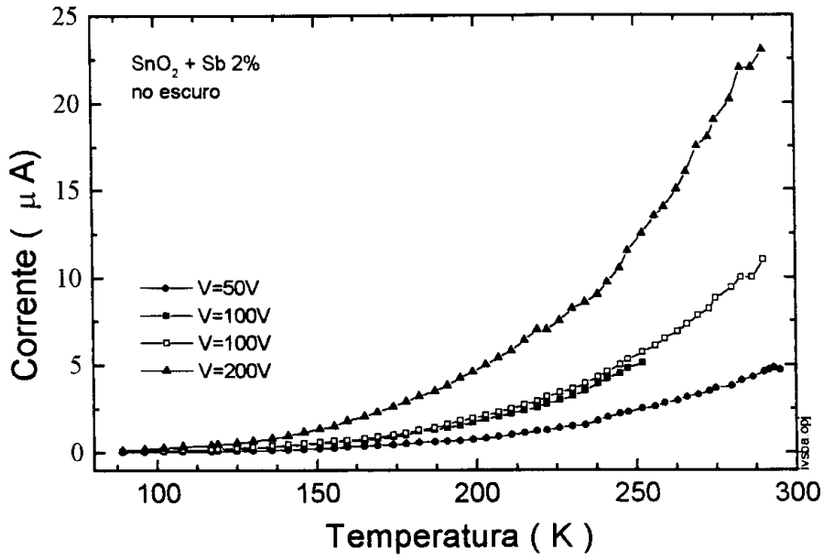


FIGURA 26 - Curva IxTemperatura para SnO_2 + 2% Sb

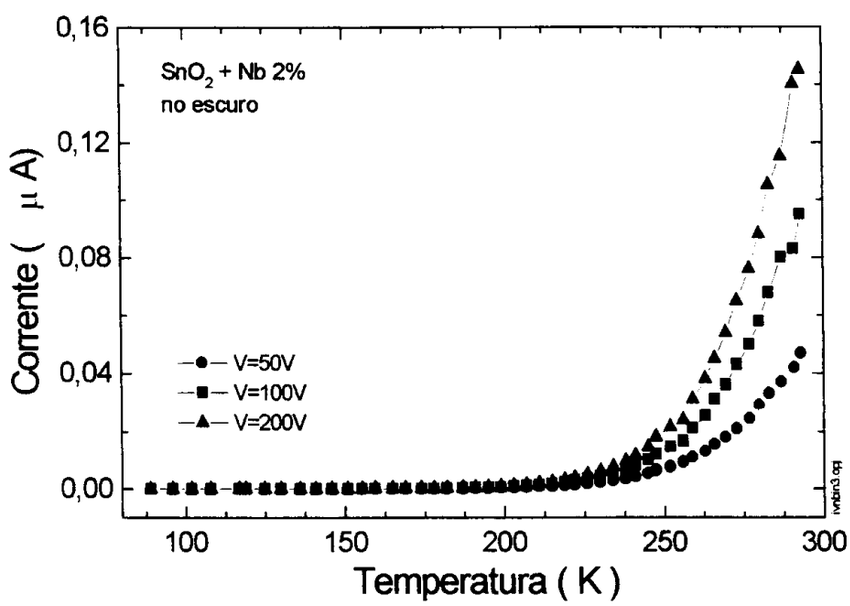


FIGURA 27 - Curva IxTemperatura para SnO_2 + Nb 2%

As amostras dopadas com Nb apresentam uma captura dos portadores de carga muito mais acentuada com a diminuição da temperatura. Em torno de 200 K, a corrente passa a ser

menor que a capacidade de leitura do eletrômetro, o que significa que o efeito da dopagem praticamente deixa de existir abaixo desta faixa de temperatura. Em amostras puras (sem dopagem) e aproximadamente estequiométricas as medidas elétricas são praticamente impossíveis, devido à alta resistividade. Apesar de mais evidente na amostra dopada com Nb, o fenômeno da diminuição da condutividade com a diminuição da temperatura ocorre nas duas amostras, sugerindo um congelamento dos portadores de carga nos defeitos presentes, um comportamento típico de níveis profundos. Se a dopagem constituísse apenas um nível raso no 'gap' de energia, tal comportamento não deveria ocorrer pois neste nível de dopagem o semicondutor óxido é altamente degenerado [1, 52]. No item 3.4 o cálculo da energia de ativação desses níveis profundos será apresentado para alguns resultados experimentais, considerando-se um modelo simples.

3.3 - Medidas de R x T

Foi mantida a mesma configuração para as medidas com os diferentes contatos, bem como procurou-se providenciar as mesmas condições de resfriamento, e pressão. Uma vez que a geometria do contato foi mantida a mesma pode-se comparar os diferentes contatos.

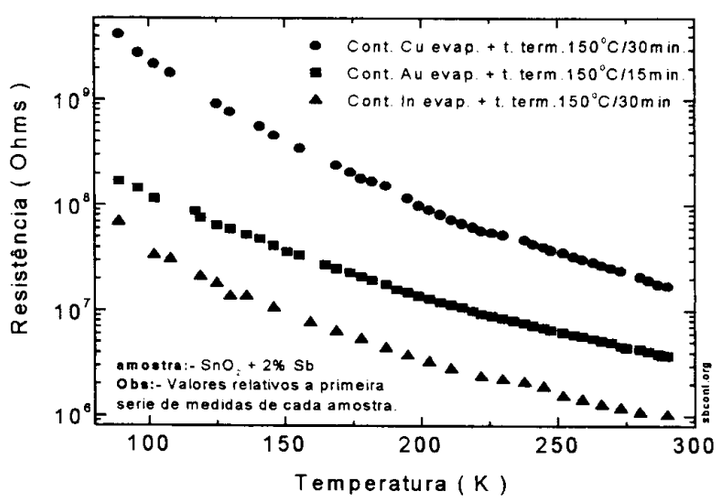


FIGURA 28 - Curva RxTemperatura para SnO_2 + Sb 2%

Na figura 28 são apresentados resultados de variação de resistência em função da temperatura para diferentes tipos de contatos para a amostra SnO_2 +2% de Sb. Observa-se que para o contato de In obteve-se a menor resistência, seguido pelo contato de ouro e cobre.

Existe também a possibilidade destes contatos não se tornarem ôhmicos e permanecerem como uma barreira Schottky. Estas medidas foram umas das primeiras a serem feitas e baseada nelas, e também por facilidade em trabalhar com valores de corrente maiores adotou-se a amostra com os contatos de In evaporado em diversos outros experimentos. Na figura 28, onde só os contatos variam de uma curva para outra, a variação de duas ordens de magnitude observada é bastante grande. A hipótese de uma possível não homogeneidade das amostras foi de início descartada baseado em medidas feitas por A.E. Souza**[28]**. Uma vez que a geometria foi mantida a mesma, acredita-se que a variação esteja ligada à forte dependência quanto ao histórico da amostras. Mesmo sendo relativos à primeira série de medidas de cada amostra, durante o tratamento térmico dos contatos diferentes quantidades de moléculas podem ter sido adsorvidas. Talvez o mais adequado aqui era fazer medidas que permitissem o conhecimento da resistência de contato, como espectroscopia de impedância. No entanto nosso objetivo não era fazer um estudo detalhado dos contatos, apenas escolher aquele que melhor se comportava para a realização de nossos experimentos. Assim uma avaliação mais detalhada dos contatos fica como uma forte sugestão para a continuidade deste trabalho.

Será comum denominarmos por 'ciclo' o processo de resfriar as amostras até 77K e esperar seu retorno a temperatura ambiente, momento no qual é realizada a aquisição dos dados.

Nas figuras 29 e 30 são apresentados os resultados de RxT para as amostras de SnO_2 e SnO_2 + 2%Sb respectivamente.

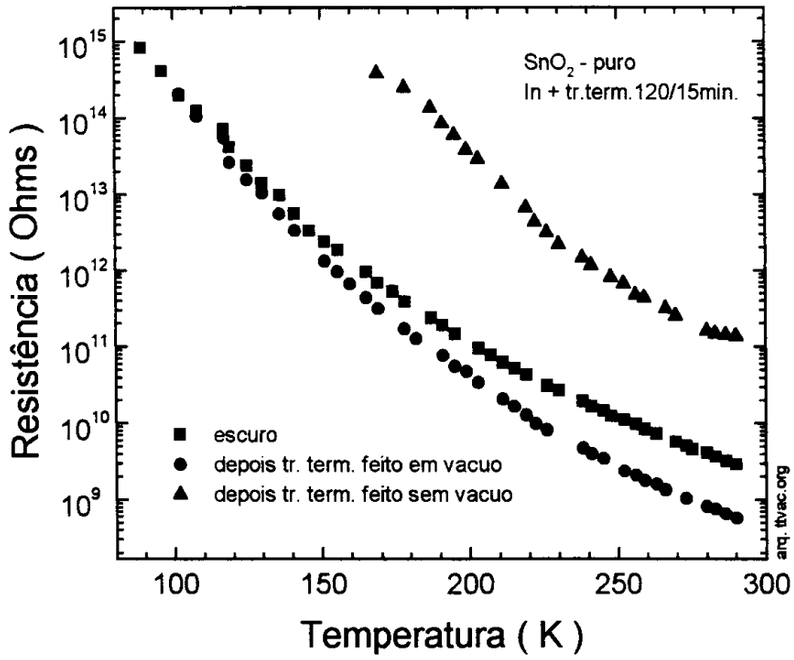


FIGURA 29 - Curva RxTemperatura para SnO_2 Puro para diferentes tratamentos térmicos.

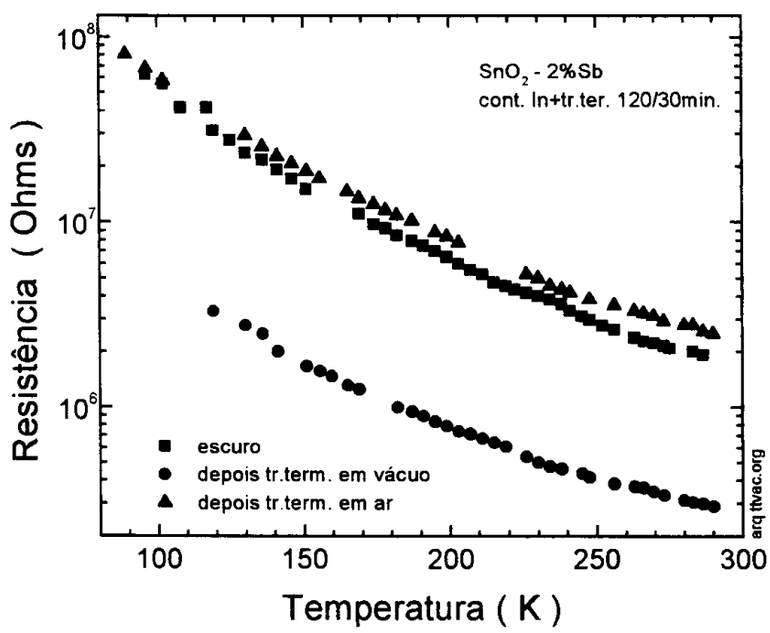


FIGURA 30 - Curva RxTemperatura para SnO_2 + Sb 2% para diferentes tratamentos térmicos.

Primeiramente era obtido o comportamento da resistência em função da temperatura da amostra no escuro. Os ciclos de medidas no escuro são correspondentes ao primeiro ciclo da amostra, depois de um período de armazenagem. Em seguida a amostra era submetida a um tratamento térmico de 200 ^{0}C, o qual foi realizado sob duas condições: em vácuo e em ar.

Em todas as amostras ocorreu um aumento na condutividade depois do tratamento térmico em vácuo, e um aumento da resistência quando o tratamento em ar era realizado. O tratamento térmico em vácuo provocou uma grande mudança na resistência na amostra dopada com Sb diminuindo-a em aproximadamente uma ordem de magnitude, enquanto que a amostra pura apresentou uma variação menor e mais acentuada para temperaturas próximas da temperatura ambiente, quando comparada ao primeiro ciclo. Depois de realizado o tratamento térmico em ar a amostra dopada apresentou um comportamento semelhante ao primeiro ciclo, já a amostra pura tornou-se mais resistiva, aproximadamente duas ordens de magnitude maior.

Considerando o processo de adsorção de oxigênio, discutido no item 1.3.2, como o principal mecanismo responsável pelo transporte elétrico, ao se realizar o tratamento térmico em ar favorece-se o processo de adsorção de oxigênio que provoca o aumento da resistência mas também aumenta a possibilidade de dessorção das moléculas previamente adsorvidas (equação 2) que diminuiria a resistência da amostra. Dos resultados pode-se concluir que a taxa de adsorção é superior a taxa de dessorção para esta condições. Com o tratamento térmico em ar, a amostra pura passou a apresentar valores de resistência ainda maiores, principalmente a baixa temperatura onde estes são além da capacidade do equipamento, sugerindo que ocorreu o aprisionamento dos portadores de carga e piorou a mobilidade eletrônica. Portanto são dois processos relacionados que ocorrem e que se somam, isto é, além de aprisionar os portadores de carga, dificulta a mobilidade com o aumento da barreira de potencial. O tratamento térmico em vácuo faz com que o taxa de adsorção diminua, ou seja a taxa de dessorção passe a ser maior que a taxa de adsorção das moléculas de oxigênio fazendo com que elétrons sejam liberados para a banda de condução e a barreira de potencial diminua, conseqüentemente diminuindo a resistência. Comportamento semelhante ocorre para a amostra dopada com Sb, lembrando que o comportamento inicial (ciclo no escuro) depende do histórico da amostra.

3.4 - RxT com luz

Na figura 31 é apresentado o comportamento da resistência do SnO_2 + 2%Sb em função da temperatura, com incidência de luz ultravioleta (λ=245nm) O mesmo procedimento adotado para as medidas de RxT são adotados aqui. Primeiramente foi feito um ciclo com a amostra no escuro. Resfriando novamente à amostra a temperatura de nitrogênio líquido e incidindo luz de comprimento de onda igual a 245 nm, nota-se uma diminuição da resistência da amostra. A incidência de luz monocromática de comprimento de onda próximo da energia da banda proibida do semicondutor pode produzir mudanças na concentração de elétrons e buracos na superfície do semicondutor e por conseguinte induzir mudanças na taxa dos processos de a fotoadsorção e fotodessorção[19], conforme discutido no item 1.3.2.

A medida que a temperatura aumenta nota-se uma influência maior da luz. Acima de 220K é nítida uma maior variação da resistência indicando que mais portadores de cargas estão sendo excitados, comparativamente ao valor da resistência para a medida no escuro.

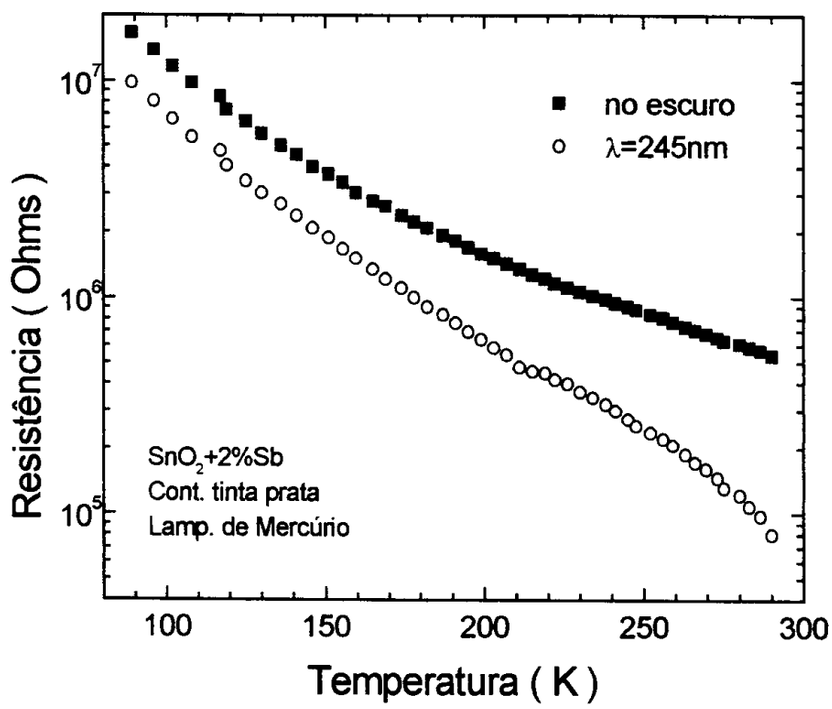
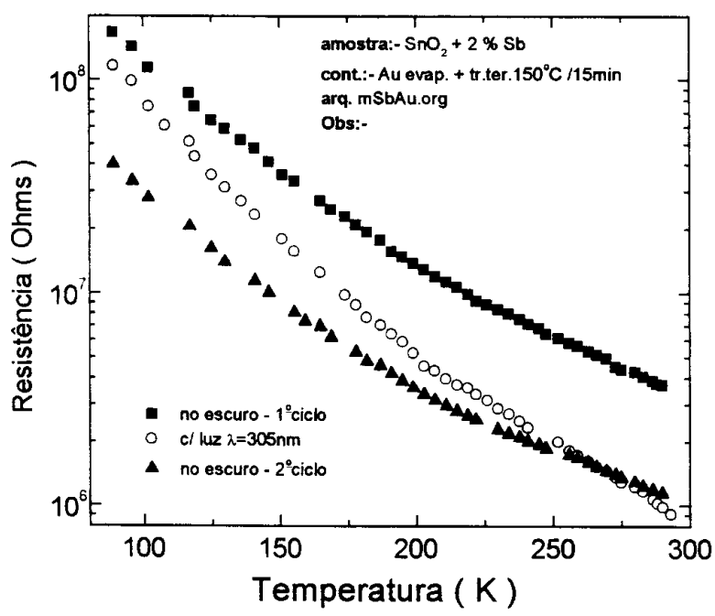


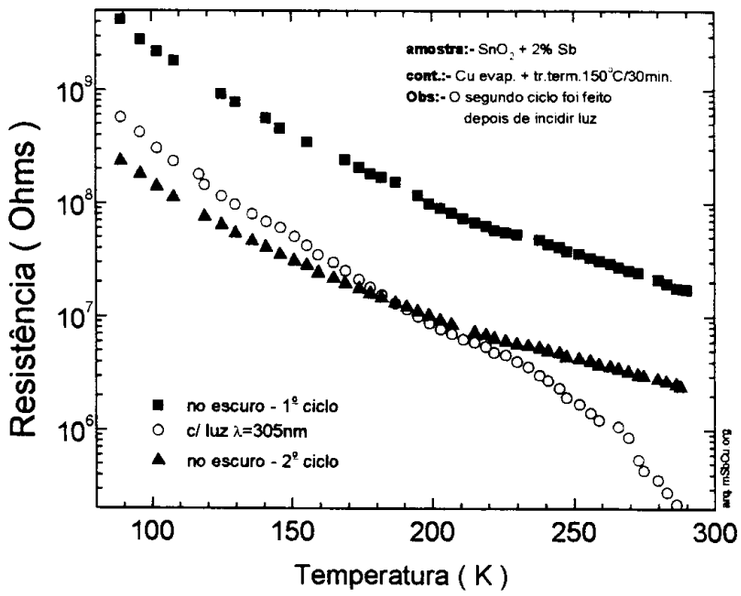
FIGURA 31 - Curva RxTemperatura para SnO_2 + Sb 2% (■) no escuro (□) sob iluminação - (λ=245nm)

Realizando um segundo ciclo no escuro, após a incidência de luz nota-se que há uma melhora na condutividade. Na figura 32, este procedimento é realizado incidindo uma luz monocromática de comprimento de onda igual a 305nm para diversos tipos de contatos. Nos ciclos realizados com a amostra sendo iluminada nota-se uma variação maior da resistência para temperaturas maiores que 200K. Na figura 32B, a diferença entre o valor da resistência da amostra do ciclo no escuro e do ciclo com luz, chega a ser maior que duas ordens de magnitude à temperatura ambiente, sugerindo uma maior excitação de portadores nesta região. O segundo ciclo no escuro realizado após o ciclo com luz a amostra apresenta uma menor resistência, a qual mantém o mesmo comportamento que no primeiro ciclo (mesma forma), porém tem uma variação permanente na condutividade desde que mantida em vácuo. A resistência do segundo ciclo no escuro foi maior que a resistência apresentada pela amostra no ciclo com luz para temperaturas próximas a ambiente (a partir do cruzamento das curvas em questão) sugerindo que parte dos portadores excitados se recombinam.

A)



B)



C)

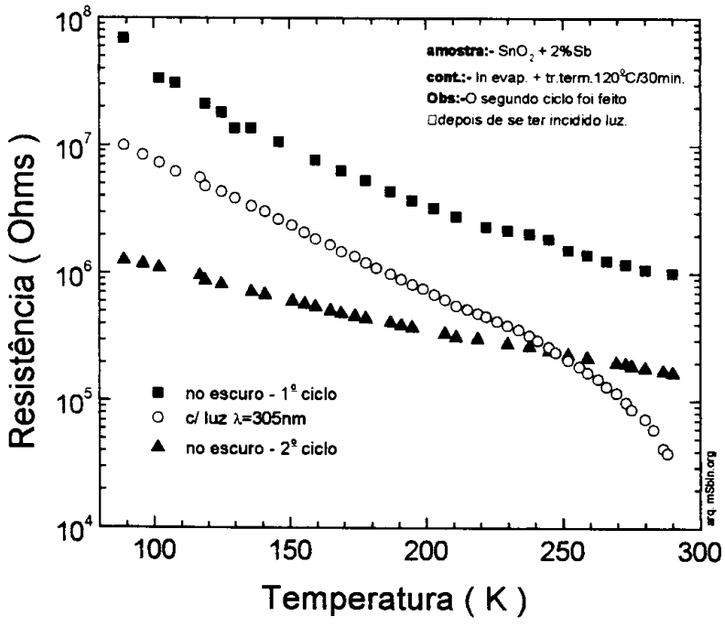


FIGURA 32 - Curva RxTemperatura para SnO_2 + Sb 2% com contatos A) Au, B)Cu, D)In - (■) no escuro - antes, (O) sob iluminação- (λ=305nm), (□) no escuro - depois .

Cunningham et al. [72] investigando cristais de SnO_2 notaram um tempo de decaimento dos portadores de cargas longo para suas amostras. Notaram também a dependência deste com as condições em que a amostra se encontra. Na presença de ar, ou oxigênio, ou vapor d'água o retorno a estado inicial é mais rápida. E que na presença de H_2 pode ocorrer um leve aumento na condutividade da amostra. Na figura 33, é apresentado a corrente da amostra SnO_2, antes e depois de incidir luz de comprimento de onda igual a 305nm e o tempo de retorno conservando a amostra em vácuo. Nota-se que o retorno à corrente inicial (no escuro) chega a ser tão lento a ponto de se pensar em uma mudança de condutividade permanente na amostra. Mesmo assim o decaimento ocorre, e pode se intensificar se a amostra for retirada do vácuo.

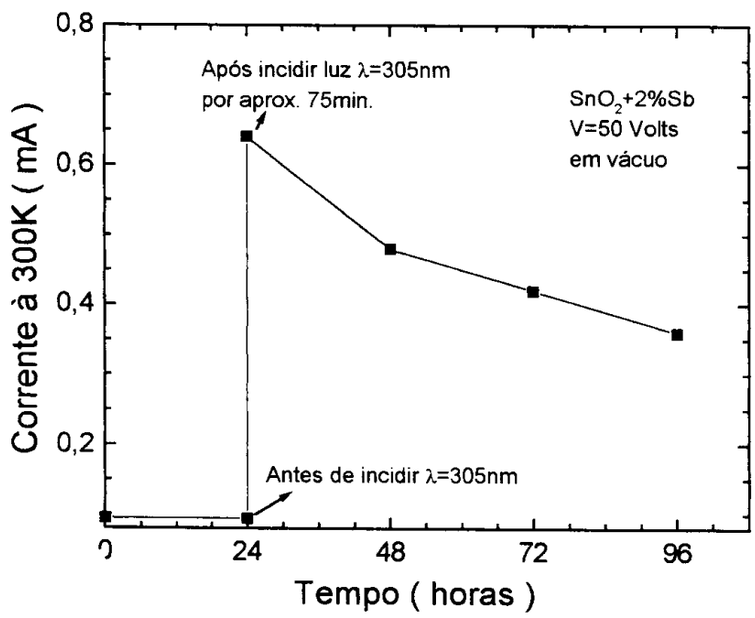


FIGURA 33 - Curva de decaimento para a amostra.

A figura 34 mostra o comportamento da resistência em função da temperatura para a amostra de SnO_2 dopada com Sb (2%) no escuro e sob iluminação com luz monocromática de comprimento igual a 305nm . A curva superior representa a medida com a amostra no escuro; a amostra é resfriada até 77K e então as medidas são realizadas com a temperatura aumentando lentamente, processo denominado por ciclo. Neste trabalho tal processo foi

denominado de 'ciclo'. Há um pronunciado aumento da resistência quando a temperatura é abaixada, sugerindo o congelamento de portadores presentes na amostra. Resfriando a amostra novamente a 77K e incidindo luz monocromática de λ=305nm a amostra apresenta uma resistência menor, principalmente para temperaturas próximas a ambiente indicando que ocorreu a diminuição de possíveis causas de armadilhamento de portadores de carga. É importante mencionar que realizando o mesmo procedimento com luz de energia menor que a banda de energia proibida nenhuma mudança é visualizada. Repetindo várias vezes o mesmo procedimento de iluminação contínua da amostra em λ=305nm. Com o aumento de temperatura, a resistência continua diminuindo, indicando uma tendência a saturação. Para baixas temperaturas esta saturação não foi atingida totalmente. Então a temperatura é aumentada até 200°C por aproximadamente 15 minutos em vácuo e resfriada a temperatura ambiente. Mais uma vez a amostra é levada a 77K e a resistência medida durante o aumento de temperatura, com a amostra no escuro. O forte decréscimo na resistência comparada com a primeira medida no escuro indica que a presença de níveis de aprisionamento de portadores são praticamente eliminados com este procedimento. Acredita-se que tais níveis são espécies de oxigênio adsorvidas, que por meio do tratamento térmico e ótico são eliminadas.

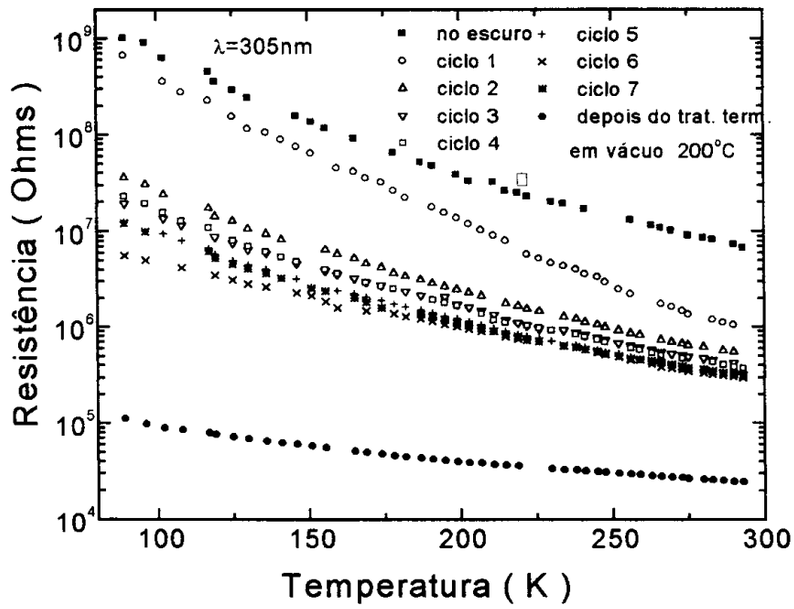


*FIGURA 34 - Resistência em função da temperatura - SnO_2 + Sb 2% - (■) no escuro - 1ºciclo; (O, ▲, ▼, □, +, x, *) ciclos sob iluminação (305nm); (●)depois dos tratamento térmico em vácuo*

Um gráfico de Arrhenius, ln (1/qR)x 1/T fornece uma reta cujo coeficiente angular é igual a energia de ativação, E_A dos possíveis níveis de captura de portadores de carga. O gráfico de Arrhenius para as curvas inferior e superior da figura 34 são apresentados na figura 35. Foi utilizado para a curva referente ao ciclo no escuro um ajuste para dois níveis de captura distintos, para isto ela foi dividida em duas porções que podem ser aproximadas por duas retas com um bom coeficiente de correlação. As energias de ativação encontradas foram 39meV e 81meV que podem ser associados ao nível doador de Sb e ao nível de vacâncias de oxigênio respectivamente[71]. Quando a temperatura aumenta, o nível doador mais próximo à banda de condução libera seus elétrons para a banda de condução e o nível de Fermi move-se no sentido do segundo nível, quando o primeiro nível já está totalmente desocupado[73]. A discrepância entre os dados referentes a cristais de SnO_2 e os dados encontrados aqui são provavelmente devido ao espalhamento por contorno de grão, uma vez que as amostras estudadas são policristalinas. Para a curva referente ao ciclo após os tratamentos térmico em vácuo e ótico, foi encontrada uma energia de ativação de 18meV, a qual corresponderia a um nível próximo à banda de condução. Deve-se também considerar que o gráfico de Arrhenius é um modo em pouco simplificado de se estimar a energia de ativação pois leva em conta que a influência da temperatura para a mobilidade não é tão grande. A aproximação feita considerando a mobilidade eletrônica como constante para as duas regiões da curva pode ser melhorada levando se em conta os processos de espalhamento de elétrons que ocorre nestas amostras e que influenciam na mobilidade. No entanto devemos ressaltar que nosso procedimento de dividir a curva em duas partes diminui os possíveis erros de não se levar em conta essa influência de temperatura para a estimativa de energia de ativação.

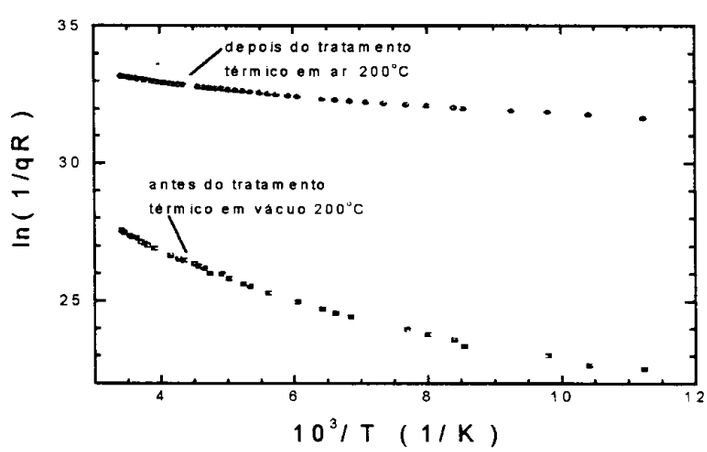


FIGURA 35 - Um gráfico de Arrhenius, ln(1/qR)x 1/T

Uma vez conhecida a geometria da amostra e a disposição do contatos pode-se transformar os dados experimentais de resistência, R, para resistividade utilizando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{Rdw}{L} \qquad \text{Eq. 14}$$

onde,

d - largura do contato (≅1mm)

w - espessura do filme (≅ 300 nm)

L - distância entre os contatos (≅ 5,65mm)

Pode-se escrever a que a resistividade como sendo:

$$\rho = 1/\sigma = 1/(q n \mu) \qquad \text{Eq. 15}$$

Com isso pode-se obter para os pontos experimentais um ajuste da concentração de portadores levando-se em conta os mecanismos de espalhamento, discutidos no item 1.3.2.

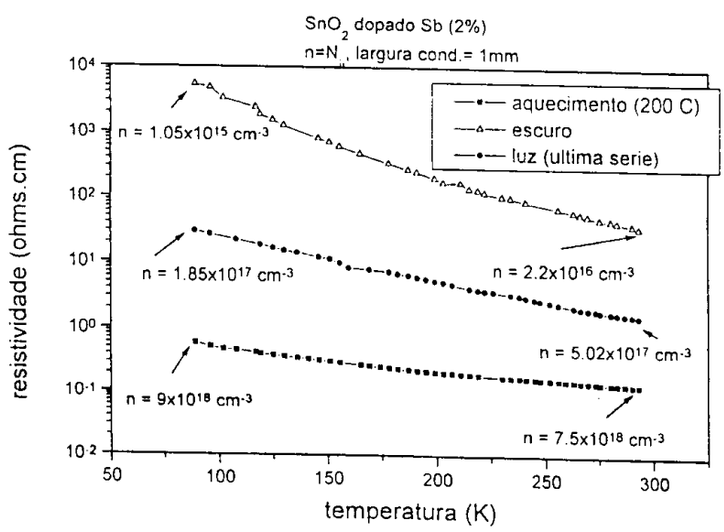


FIGURA 36 - Resistividade em função da temperatura - cálculo de n para a resistividade observada

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

A figura 36 mostra os pontos experimentais do cálculo da resistividade. É bastante evidente que os elétrons são capturados a medida que a temperatura é abaixada. O aumento da condutividade para a amostra após tratamentos ótico e térmico no vácuo no entanto, mostra que um simples ajuste da curva implicaria numa diminuição de elétrons livres com o abaixamento da temperatura, o que sabe-se não ser possível. Isto sugere que o nosso modelo para a avaliação dos mecanismos precise ser refinado. Embora a dopagem utilizadas em nossas amostras possa sugerir um semicondutor degenerado, medidas de resistência x temperatura não nos indicam um material degenerado. Ainda assim uma possibilidade de melhorar nosso modelo seria adotar a fórmula de Conwell-WeissKoft para o espalhamento por impurezas ionizadas utilizada por Zhang et al. **[58]**, na qual a temperatura não é explícita, indicando assim uma independência deste mecanismo com a temperatura. Os autores apresentam uma análise sistemática para filmes de óxidos condutores transparentes onde consideram o sistema degenerado sugerindo relações para os principais mecanismos de espalhamento mais adequadas para esta condição.

Vale lembrar que neste estudo foi considerado a concentração de elétrons livres como sendo igual a concentração de impurezas ionizadas (n=Nii), o que é verdadeiro em se tratando do Sb (ou Nb), porém não é correto para o caso do oxigênio, onde o elétron aprisionado indica carga negativa (O^-) e também defeitos duplamente ionizáveis. Portanto deve-se propor um modelo mais complexo que analise casos onde $n \neq Nii$.

3. 5 – Fotocondutividade

Os espectros para as amostras de SnO_2 puro utilizando uma lâmpada de tungstênio são apresentados na figura 37. Para as medidas de fotocondutividade procedeu-se conforme descrito no item 2.5. A amostra foi colocada dentro do criostato, que permitia a incidência de luz. Através de um monocromador controlado por um motor de passo era feito a varredura dos comprimentos de onda. A luz monocromática era incidida entre os eletrodos da amostra, em dos eletrodos era aplicado uma tensão e no outro media-se a corrente.

Estes resultados foram importantes no seguinte aspecto: embora a distribuição de energia da lâmpada de tungstênio não permita um intensidade para comprimentos de onda menores aproximadamente 350nm, é nítida a excitação na amostra, mesmo com o espectro sendo decrescente, isto é, mesmo com a intensidade da lâmpada diminuindo (figura 18) ocorre um aumento da fotocorrente da amostra.

Analisando a variação da fotocorrente em ambas as situações da figura 37, vê-se que para a amostra em ar ocorre o retorno da corrente o seu valor inicial, quando a luz deixa de ser incidida (espectro da lâmpada 'termina'), enquanto em vácuo este retorno dá-se de forma mais lenta. Tal comportamento pode mais uma vez ser relacionado com adsorção química de oxigênio na superfície dos filmes e a fotodessorção de oxigênio. Com a diminuição da intensidade da lâmpada, a fotodessorção de oxigênio diminui e a taxa de adsorção de oxigênio aumenta novamente. A amostra em contato com o ar tem uma maior probabilidade de incorporação de oxigênio na região do contorno de grão e portanto, a corrente será menor para a amostra mantida em ar abaixo de aproximadamente 350nm.

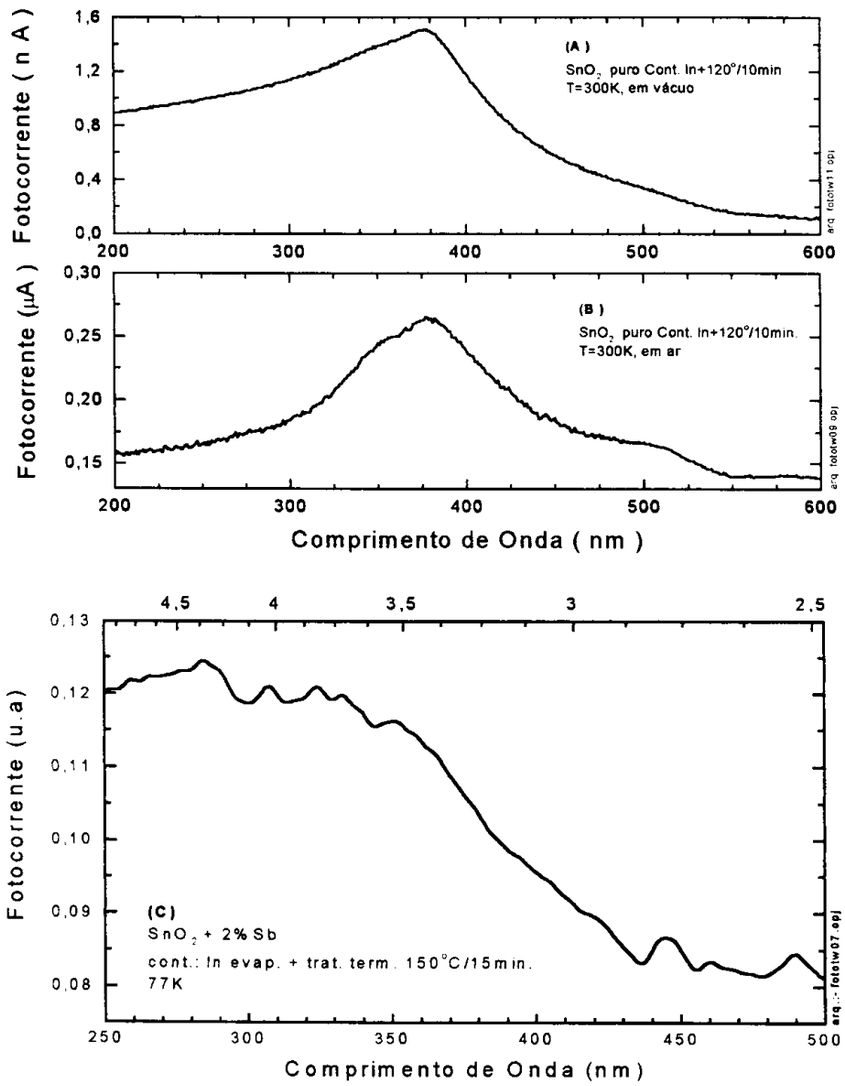


FIGURA 37 - Espectro de fotocorrente para SnO_2 puro: A) *em vácuo* B) *em ar* C). *Espectro de fotocorrente para SnO_2 +2%Sb à 77K.*

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Na figura 37C é apresentado o espectro da fotocorrente para a amostra de SnO_2 (+ 2%Sb) à temperatura de nitrogênio líquido utilizando uma lâmpada de tungstênio. A variação da fotocondutividade esta é sujeita a muitas oscilações e amplitude de total pequena, o que impede a identificação da transição.

Na figura 38 são apresentados a taxa de variação da corrente pela taxa de variação do comprimento de onda da luz incidida, ou seja, a taxa de variação da excitação em função da energia da luz incidente para a amostra de SnO_2 dopado com Sb (2%) à temperatura ambiente, nas condições em vácuo e em ar. Para a amostra em vácuo, figura 38A, a taxa de excitação dos portadores de carga é máxima em aproximadamente 3,1eV. A partir deste valor, a intensidade da lâmpada diminui e praticamente deixa de existir para energia menores que 3,3eV (380nm) justamente quando a taxa de excitação é nula. Na região abaixo da linha $dI/d\lambda=0$ passa a ocorrer o processo de adsorção de oxigênio pela amostra. Para a amostra em ar ocorre um comportamento semelhante, porém nota-se um número maior de oscilações na taxa de captura de portadores da amostra em relação a amostra em vácuo, tal fato pode ser relacionado ao processo de adsorção de oxigênio ter uma probabilidade maior de acontecer quando a amostra está em ar.

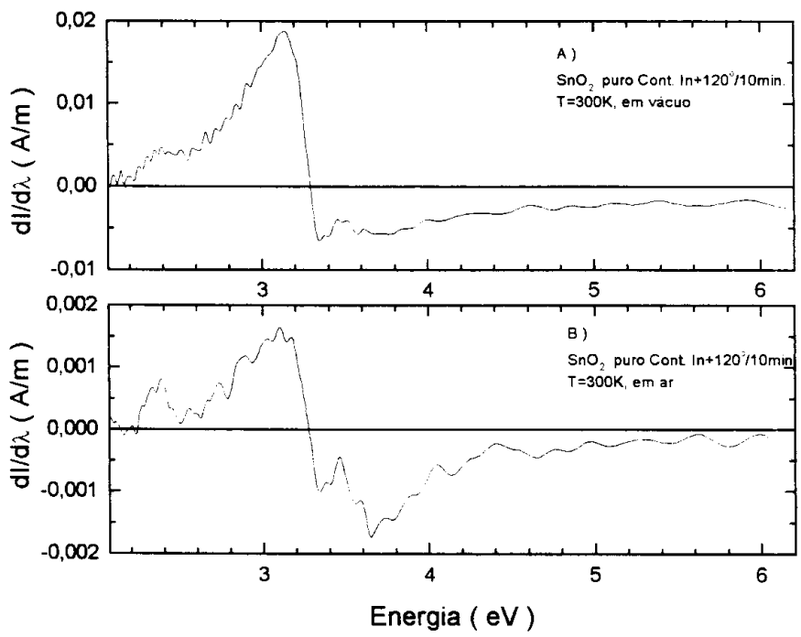


FIGURA 38 - Taxa de variação da excitação para SnO_2 Puro à temperatura ambiente A) *em vácuo* B) *em ar.*

Na figura 39 é apresentado a variação da fotocorrente em função do comprimento de onda para a amostra pura de SnO_2 em vácuo à temperatura ambiente usando uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação. Foram feitos duas medidas com o intervalo de tempo entre eles de aproximadamente 2 horas, durante o qual a amostra foi mantida em vácuo e no escuro. Nota-se que não há o retorno da corrente ao seu valor inicial, sugerindo a destruição dos possíveis níveis captura dos portadores de carga Este efeito acumulativo já tinha sido observado em outros tipos de experimentos, item 3.4.

Na figura 39, para ambas as curvas (1º e 2º) pode-se notar a presença de duas bandas aproximadamente em 290 nm e 370 nm, sugerindo a existência de um vale em aproximadamente 350nm, o que é mascarado pelo efeito acumulativo na fotocorrente. O primeiro pico tem tido uma boa reprodutividade enquanto que o segundo pico nem sempre é visto.

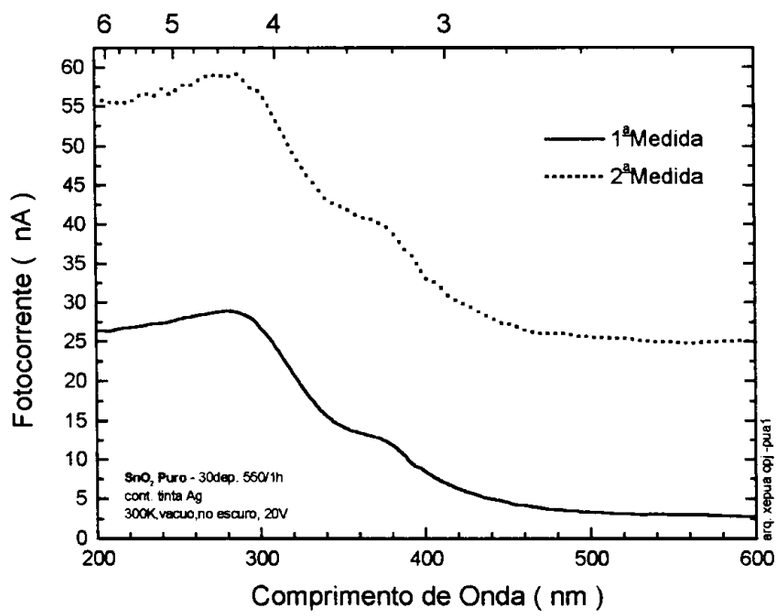


FIGURA 39 - Espectros de fotocorrente para SnO_2 puro em vácuo à 300K.

Na figura 40, a fotocorrente à temperatura de nitrogênio líquido foi realizada logo após as medidas apresentados na figura 39. Resultados de fotocondutividade à temperatura de nitrogênio líquido só foram obtidos para as amostras de SnO_2 dopadas com Sb, e ainda em condições específicas, por exemplo depois de um tratamento ótico (1º e 2º ciclo da figura 39). As amostras sem dopagem e as dopadas com Nb não apresentaram fotocondutividade a 77K.

Acredita-se que a causa esteja no número de portadores de carga menor que tais amostras apresentam sob esta condição (item 3.2).

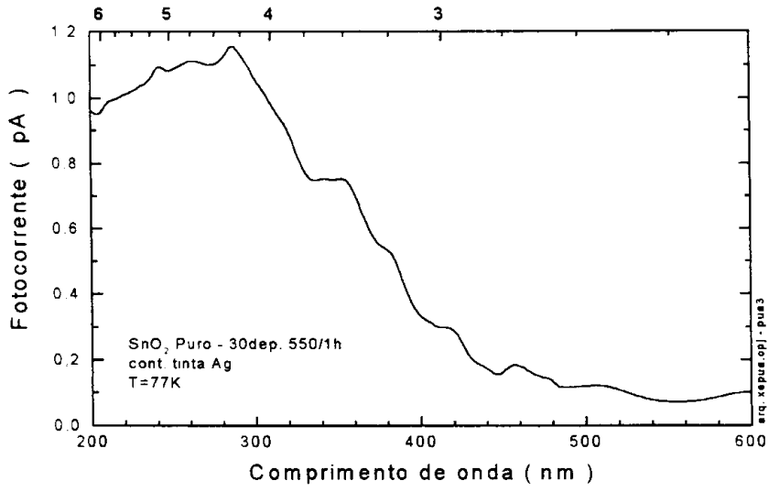


FIGURA 40 - Espectro de fotocorrente para SnO_2 puro em vácuo à 77K.

Fazendo o espectro da fotocorrente para amostras de SnO_2 dopadas com Sb (2%) após um tratamento térmico e ótico em vácuo (procedimentos que as tornam mais condutivas) nota-se, na figura 41, que apesar de existir um espectro de fotocorrente a diferença entre o mínimo e o máximo valor é pequena. Tal fato sugere que o tratamento térmico em vácuo eliminou as espécies oxigênio adsorvidas nos contornos de grãos, passando assim o aumento da condutividade ser devido a transição do 'gap'.

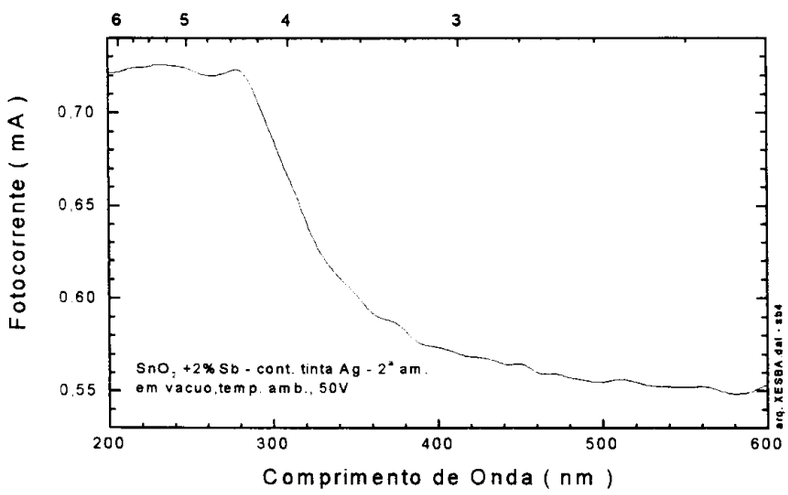


FIGURA 41 - Espectro de fotocorrente a temperatura ambiente para SnO_2 + 2%Sb depois de tratamento térmico em vácuo (200 °C).

Na figura 42 é apresentada a variação da fotocorrente para as amostras de SnO_2 dopadas com Nb (2%). Tratamentos térmicos de 200°C em ar e em vácuo foram realizados. O comportamento é semelhante ao que foi verificado para as amostras pura e dopada com Sb, sem levar em conta a magnitude dos valores. A influência do 'histórico da amostra' é nítida, todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente com a amostra em vácuo. Primeiramente foi feito um tratamento térmico em vácuo. Tal procedimento elimina espécies de oxigênio adsorvidas e produz um aumento da corrente, porém a variação da fotocorrente com o comprimento de onda de luz incidida é pequeno, provavelmente porque já tenha uma alta concentração de portadores excitados. A curva 2 (tracejada) correspondente a série de medidas realizada após o tratamento em ar. Quando aquecida em ar a amostra adsorve oxigênio tornando-se mais resistiva, pois elétrons livres são capturados e há o aumento da barreira de potencial na interface entre os grãos dificultando a mobilidade dos portadores de carga. Ao incidir luz de energia superior ao 'gap', esquematizado simbolicamente pela equação 16, pode ocorrer a fotogeração de pares elétron-buraco, os quais recombinam se segundo as equações 1 e 17, respectivamente.

$$SnO_{2-x} \rightarrow {}^{h\nu} \rightarrow h^{+} + e^{-} \qquad \text{eq. 16}$$

$$e^{-} + \tfrac{1}{2} O_2 + SnO_{2-x} \rightarrow O^{-}_{ads}(SnO_{2-x}) \qquad \text{(eq. 1)}$$

$$h^{+} + O^{-}_{ads}(SnO_{2-x}) \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + SnO_{2-x} \qquad \text{eq. 17}$$

onde e^{-} é um elétron, h^{+} é um buraco.

Uma vez que ocorreu o aumento da condutividade da amostra acredita-se que a segunda relação ocorra a uma taxa mais rápida. Isto é, depois da excitação ótica de pares elétrons e buracos ter ocorrido, poderá haver uma concentração líquida de elétrons em semicondutores do tipo n**[70]** já que a reação 1 ocorrerá de modo lento. A geração dessas cargas negativas nas proximidades dos contornos de grão produz campos locais os quais aumentam as regiões do tipo n, uma vez que a altura da barreira é reduzida. Assim a condutividade é aumentada como pode ser notado nas proximidades do 'gap' de energia nas curvas 2, 3 e 4 da figura 42.

Um segundo mecanismo de dessorção que pode ocorrer é representado na equação 2, onde a dessorção de oxigênio ocorre na presença de um gás reagente (princípio de detectação

de gás, discutido no item 1.3.2.) promovendo também a liberação de elétrons para a banda de condução provocando um aumento na condutividade. Este processo tem uma maior probabilidade de ocorrer a altas temperaturas[63], não sendo um processo provável na nossa temperatura de operação, pois todos os aquecimentos em atmosfera realizados induziram a diminuições da corrente.

$$\tfrac{1}{2}R + O^{-}_{ads}(SnO_{2-x}) = \tfrac{1}{2}RO_2 + SnO_{2-x} + e^{-} \qquad (\text{eq. } 2)$$

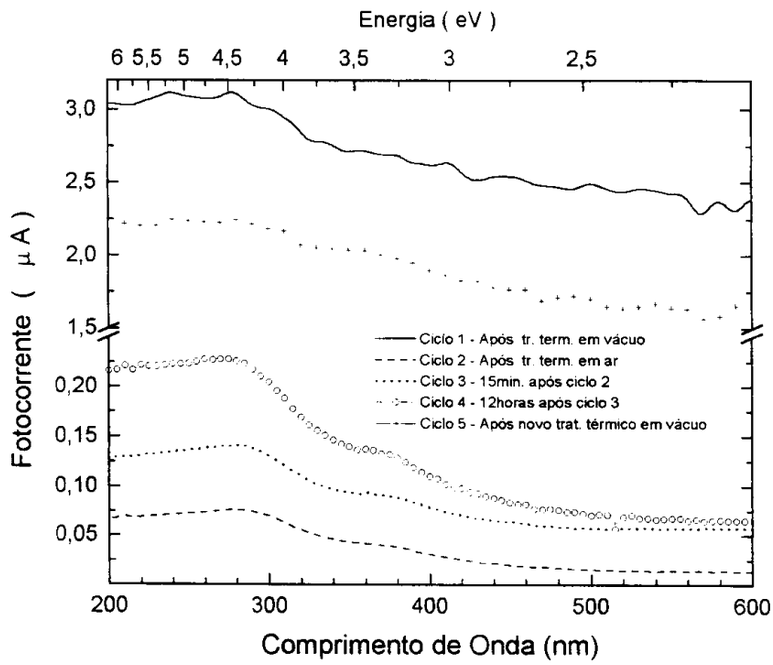


FIGURA 42 - Espectro de fotocorrente para SnO_2 - 2% Nb a T=300K.

Semelhante ao da lâmpada de tungstênio, o espectro da lâmpada de xenônio tem a forma decrescente para baixos valores do comprimento de onda, cortando para comprimentos de ondas menores que 320 nm (figura 19). Os resultados das taxas de excitação da fotocorrente em função da energia da luz incidida são apresentados a seguir.

Na figura 43, os resultados para a amostra pura indicam picos da variação da excitação para as energia 3,2eV e 3,9eV. Comparando os dados experimentais com espectro de fotocondutividade apresentado na figura 15 vê-se uma boa concordância, o espectro para cristais de dióxido de estanho também apresentam dois picos, 3,37eV e 3,8eV. Era de se

esperar que para filmes policristalinos uma banda mais larga fosse necessária para excitar os portadores, devido a desordem dos cristalitos. Foi discutido que a fotocorrente está relacionada com o processo de absorção e com mecanismos que determinam o transporte elétrico. Para energia menores que pico de excitação na fotocondutividade a excitação decai devido ao decréscimo de portadores livres gerados pela absorção. Para energia ligeiramente maiores que os picos, a radiação está sendo absorvida mais fortemente e produzindo excitação somente próximo a superfície. Uma vez que é comum que esta região seja caracterizada por imperfeições, e que essas provoquem recombinações rápidas, a excitação da fotocondutividade é um pouco limitada na superfície. O primeiro pico nem sempre tem sido visto. M. Nagasawa et al. [55] também notam esta peculiaridade a qual explica baseado no dicroismo que material o pode apresentar. Relacionando estes picos com a estrutura de bandas, a transição correspondente ao primeiro pico só seria possível quando uma luz polarizada com os respectivos eixos do cristal fosse incidida.

Por outro lado, embora M. Nagasawa et al. [55] tenha se utilizado também de uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação no estudo de monocristais de SnO_2, sabe-se que tais lâmpadas dependem da pressão do gás, da temperatura, da tensão de operação e da própria potência. Como nenhum destes parâmetros é revelado pelos autores, existe a possibilidade de que a lâmpada utilizada em nosso estudo tenha um espectro mais amplo que a utilizada por Nagasawa, o que justificaria o segundo pico com energia ligeiramente maior que o obtido por aqueles autores.

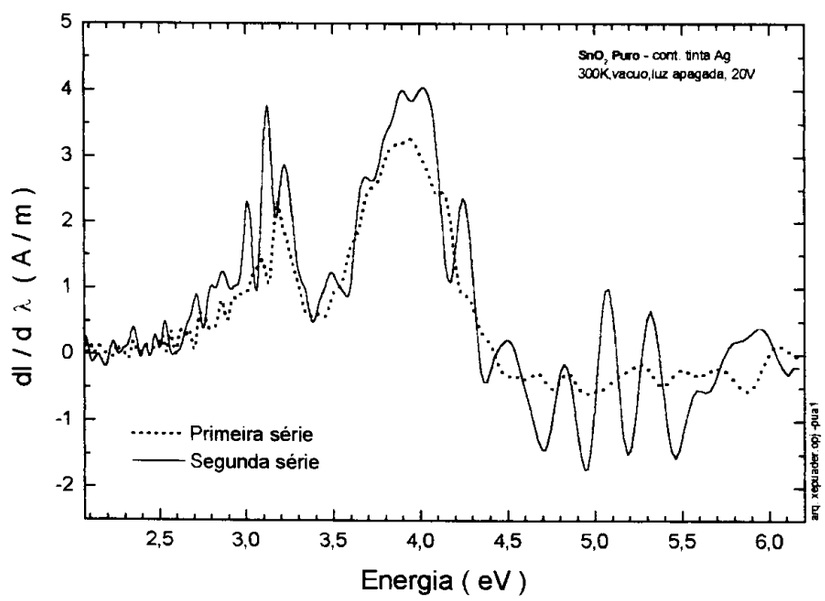


FIGURA 43 - Taxa de variação da fotocorrente para SnO_2 puro, em vácuo, a 300K

Na figura 44 e 45 são apresentados a taxa de variação de excitação em função da energia da luz incidente para as amostras de dióxido de estanho dopadas com Sb e Nb respectivamente. Em ambas nota-se que a maior taxa de variação ocorre para a energia aproximadamente de 4 eV. Para a amostra dopada com Sb, o primeiro pico existentes para outras amostras não é nítido. Pode-se sugerir que, uma vez que esta série de medidas foi realizada após a amostra ter sido submetida a um tratamento térmico em vácuo, que o primeiro pico relacione-se a níveis de captura de oxigênio.

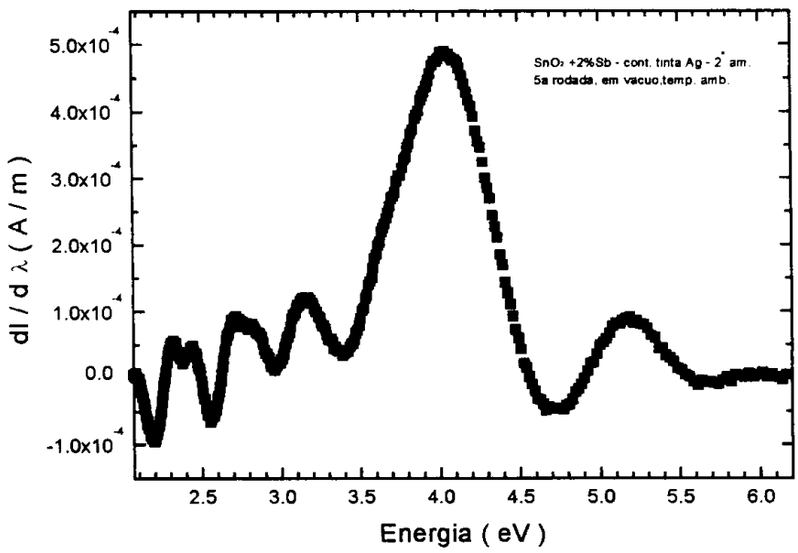


FIGURA 44- Taxa de variação da fotocorrente para SnO_2 +2% Sb, em vácuo, a 300K

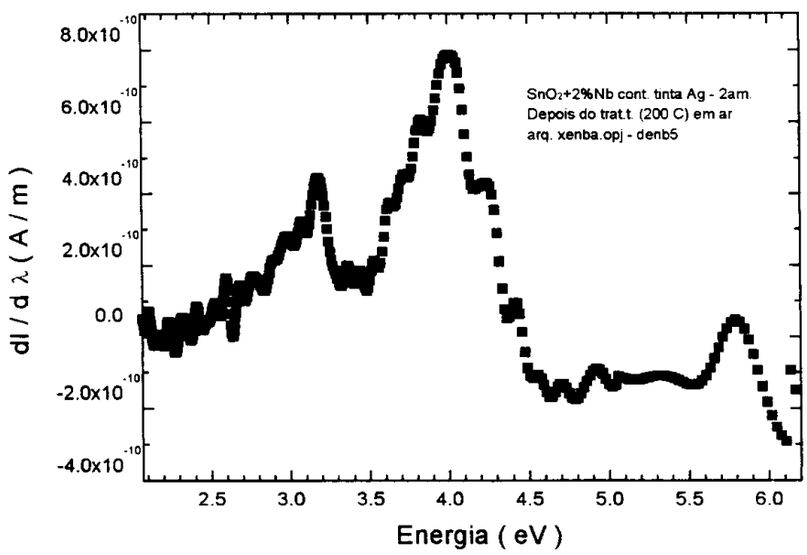


FIGURA 45 - Espectro de fotocorrente normalizada para SnO_2 +2%Nb, em vácuo, à 300K

Nas figuras 46, 47 e 48 é apresentada a variação da fotocorrente em função do comprimento de onda para as amostras pura e dopadas com Nb e Sb à temperatura ambiente usando uma lâmpada de deutério como fonte de excitação. A razão pela qual se fez a varredura a partir de 360nm foi verificar o que acontece entre o os dois picos. A princípio, em todos os resultados há um vale em 320 nm (3,87eV), próximo de onde há um patamar nos espectros usando a lâmpada de xenônio. Portanto, comparando a figura 46 a 48 com as figura 39 a 42, pode-se sugerir que devido ao efeito acumulativo, isto é, do tempo de decaimento dos portadores excitados ser longo para amostra mantida em vácuo mascara o vale visto na figura 46 e 48, além disso a fonte de xenônio pode não ter intensidade suficiente nesta região do espectro para separar estes picos. Pode-se explicar o deslocamento do pico para a região de maior energia pela maior intensidade da lâmpada de deutério em relação a lâmpada de xenônio para comprimentos de onda menores. Na figura 47 a variação da fotocorrente para a amostra de SnO_2 dopada com 2% de Sb apresentou-se pouco nítida semelhante ao que ocorreu quando as lâmpadas de tungstênio e xenônio foram utilizadas para a excitação dessa amostra.

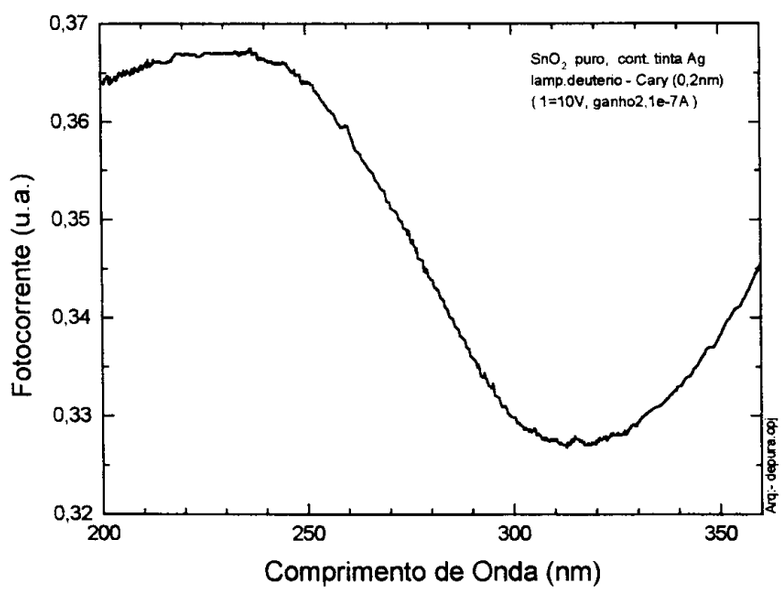


FIGURA 46 - Espectro de fotocorrente normalizada para SnO_2 puro, em ar, T=300K.

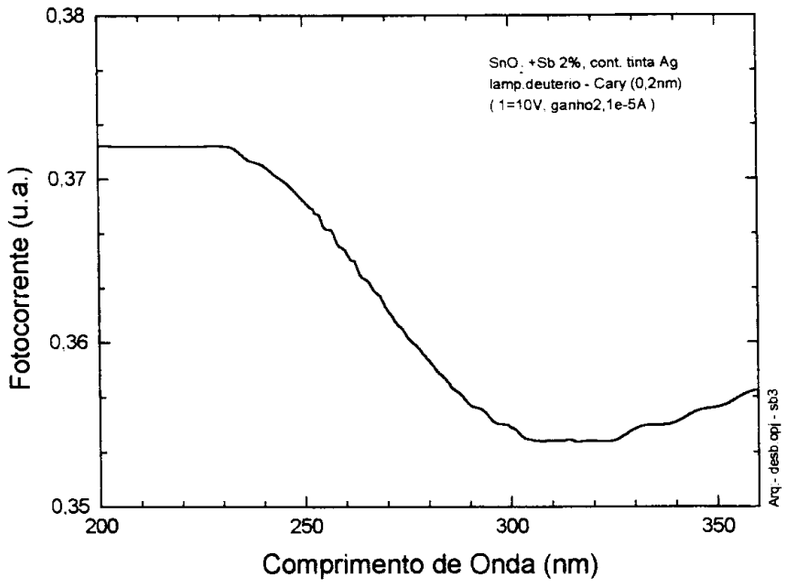


FIGURA 47 - Espectro de fotocorrente normalizada para SnO_2 +2%Sb, em ar, T=300K.

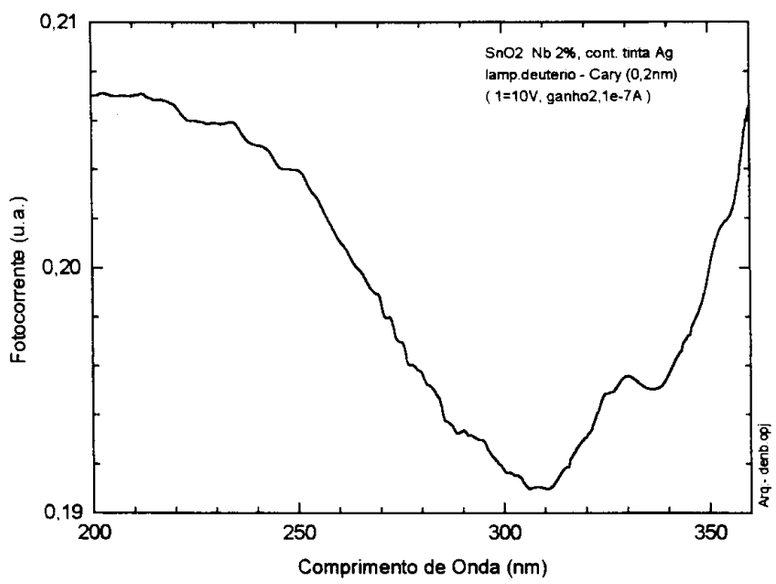


FIGURA 48 - Espectro de fotocorrente normalizada para SnO_2 +2%Nb, em ar, T=300K.

IFSC-USP

3.6 Espectroscopia dos Gases

A análise dos gases mais prováveis que poderiam estar sendo dessorvidos da amostra foi feita de acordo com o procedimento experimental descrito no item 2.7. Na figura 49 a primeira linha tracejada em T=80 minutos indica o início do tratamento térmico. Anteriormente a essa foi realizado no criostato um período de bombeamento denominado de 'pré vácuo' para as condições com e sem amostra. Embora o tempo de bombeamento antes do início ser o mesmo para ambas a situações os valores de pressão absoluta são ligeiramente diferentes entre estas duas situações. O tratamento térmico em vácuo (10^{-5}Torr) até atingir 200°C durou aproximadamente até T=260 minutos, indicado pela segunda linha tracejada, quando então foi desligado o aquecedor. A região entre as duas linhas (a região de nosso interesse) foi analisada para os seguintes gases CO, CO_2, O_2 e H_2O. No detalhe destacamos a evolução das pressões parciais de H_2O e O_2, esta última normalizada para os valores de pressão no início do tratamento térmico, de modo a enfatizar o aumento na pressão parcial entre as situações com a amostra e sem amostra. Isto sugere que o oxigênio pode estar sendo dessorvido não só na forma de O_2 como também na forma de outros gases, por exemplo associado com hidrogênio (grupos de OH superficiais)[74].

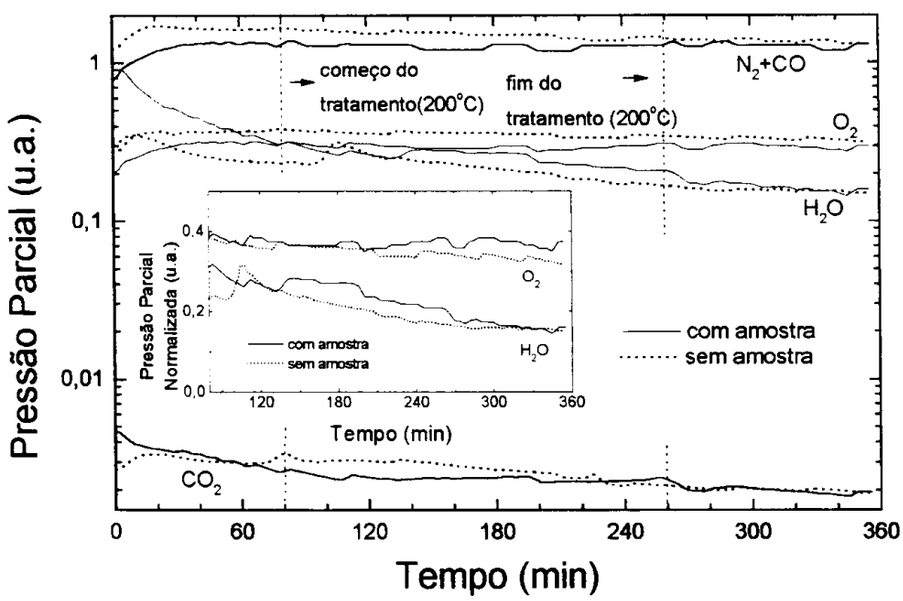


FIGURA 49 - Variação da pressão parcial em função do tempo durante tratamento térmico (200°C).

Uma outra possibilidade de associação é com o carbono durante o processo de dessorção[**20**], pois também pode se notar o comportamento crescente das curvas de CO e O_2 durante o aquecimento no resultado com amostra, enquanto que para o resultado sem amostra as curvas apresentam-se aparentemente decrescendo.

Vale citar que embora durante o experimento tenhamos sido bastante cuidadosos, a quantidade de gás dessorvido é pequena comparado ao volume do criostato e portanto estes resultados devam ser analizados de forma qualitativa. Uma variação deste experimento que deve dar resultados mais significativos seria a introdução de várias amostras de SnO_2 no criostato. Apesar de oferecer algumas dificuldades operacionais, este experimento seria bastante importante e fica como sugestão para uma possível continuidade do trabalho.

A figura 50 foi obtida da seguinte maneira: a amostra de SnO_2 (+ 2% Sb) sob vácuo (aproximadamente 7 mTorr), à temperatura ambiente indicava para um potencial de 50Volts aplicado em um dos seus terminais uma corrente aproximada de 46μA. No instante t=0 min. foi desligado o sistema de vácuo e aberta a válvula do criostato (figura 21) permitindo assim a entrada de ar. Nota-se que há um repentino aumento da corrente, atingindo 60μA e tendendo a subir. No instante t= 2minutos, a válvula foi fechada e refeito o vácuo no criostato. Embora não se tenha exatamente o comportamento da taxa de bombeamento, pode-se afirmar que após 5 minutos o medidor de pressão indicava novamente 10mTorr. Relembrando do que foi dito no item 1.3.2 pode-se sugerir que ao abrir o criostato o dióxido de estanho reage com os gases componentes do ar segundo a equação 2. Neste processo elétrons são liberados para a banda de condução, devido a dessorção das espécies de oxigênio adsorvidas, com conseqüente diminuição da barreira de potencial nos contornos de grão levando a uma diminuição da resistência como de fato pode ser visto com o aumento da corrente na figura 50. À medida que o vácuo vai sendo refeito há um aumento na taxa de oxidação ou adsorção das espécies de oxigênio, equação 1, que passa a predominar no processo e como conseqüência a corrente decresce.

Vale frisar que quando um tratamento térmico em ar é realizado na amostra há uma diminuição da condutividade, devido a adsorção de oxigênio, porém quando esta é colocada em ar há um aumento da corrente, evidenciando a dessorção de oxigênio. Existe ainda a possibilidade de haver da condução superficial na amostra exposta ao ar.

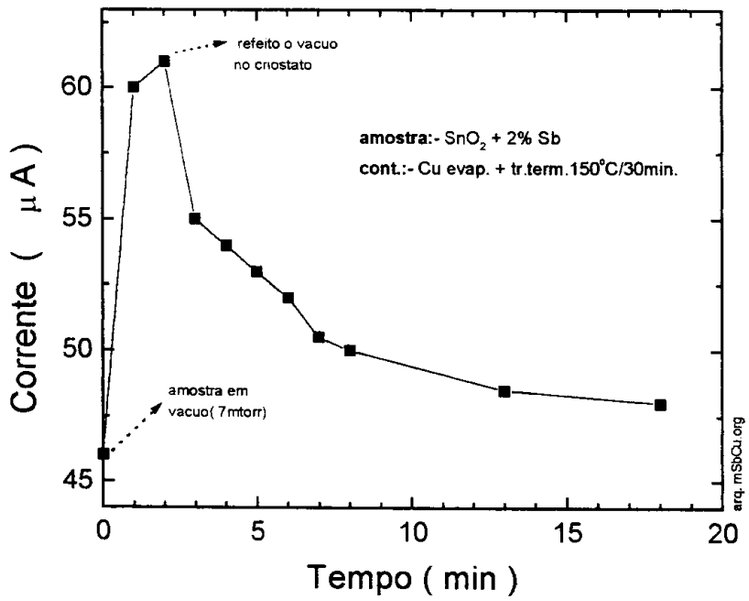


FIGURA 50 - Variação da corrente em função do tempo de bombeamento.

O comportamento da resistência elétrica da amostra em função da temperatura para tratamentos térmicos em uma atmosfera rica em oxigênio, O_2, foi realizado conforme procedimento descrito no item 2.6. T.D.Senguttuvan et al. [33] estudando filmes finos preparados por sol-gel a partir de precursores não alcoóxido concluem que um tratamento térmico em oxigênio aumenta a resistividade da amostra. Esperavamos que os filmes oxidariam semelhante quando tratados em ar, ou seja, ocorreria a adsorção de oxigênio no filme e consequentemente sua condutividade diminuiria. Porém em nossas investigações preliminares notou-se o contrário, embora pequeno, houve um aumento na corrente da amostra. Portanto este tipo de experimento deve ser retomado numa possível continuidade do trabalho porém deve-se ter maior controle na introdução do gás, para que não sejamos levados a conclusões errôneas.

4. CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização dos filmes finos de SnO_2 puro e dopados com Sb e Nb mostram que o processo de deposição é capaz de fornecer filmes reprodutivos. A incorporação de Antimônio, Sb aumenta a condutividade, enquanto que os filmes dopados com Nb que foram analisados apresentam comportamento próximo a da amostra pura.

Espectroscopia de absorção ótica revela uma boa transparência no visível com a absorção se intensificando na região do ultravioleta próxima. A presença dos dopantes não provoca grandes mudanças na transparência na região do visível. A partir do coeficiente de absorção foi possível fazer o ajuste para as transições direta e indireta, porém acredita-se que a transição predominante é a indireta, por apresentar um melhor ajuste (mais linear) e um menor valor.

A caracterização das amostras por corrente-voltagem à temperatura ambiente constataram a ohmicidade dos contatos testados (Ag, Au, Cu e In). Quando realizadas em função da temperatura, para o intervalo 300 - 77K, tais medidas apresentaram o congelamento de portadores indicando a presença de níveis de captura ativados pela temperatura.

Em todas as amostras ocorreu uma melhora na condutividade depois do tratamento térmico em vácuo, e um aumento da resistência quando o tratamento em ar era realizado. Acredita-se que tais mudanças sejam provocadas pelos processos de adsorção e dessorção de oxigênio nos contornos de grãos. Tais processos influem na taxa de concentração de portadores e alteram a barreira de potencial entre grãos modulando a condutividade das amostras. Isto é, ao se realizar o tratamento térmico em ar favorece-se o processo de adsorção de oxigênio que provoca o aprisionamento de portadores de carga e piora a mobilidade com o aumento da barreira de potencial entre grãos. Portanto ocorre dois processos que se somam contribuindo para o aumento da resitência das amostras. Já o tratamento em vácuo provoca uma diminuição da taxa de adsorção de oxigênio de maneira que a taxa de dessorção passe a

ser maior, permitindo a liberação de elétrons para a banda de condução e diminuindo a barreira de potencial, o que provoca uma diminuição da resistência.

A incidência de luz monocromática na região do ultravioleta, acima do 'gap' de energia melhora a condutividade da amostra. Esta radiação produz pares elétron-buracos que se recombinam com espécimes adsorvidas. Acredita-se que a taxa de recombinação dos buracos é mais rápida produzindo uma taxa líquida de elétrons livres e conseqüente aumento da condutividade, uma vez que a liberação de oxigênio adsorvido induz a diminuição da barreira de potencial entre grãos.

Nas medidas de fotocondutividade foram utilizadas vários tipos diferentes de lâmpadas como fonte de excitação (tungstênio, xenônio e deutério), a quais diferem entre si pela intensidade para comprimentos de ondas no ultra-violeta. A análise dos resultados de fotocondutividade indicam picos na taxa de variação de excitação entre 3,2eV e 3,9eV aproximadamente dependendo da lâmpada utilizada, o que está em bom acordo com o espectro de fotocondutividade para monocristais de SnO_2. O primeiro pico não tem tido uma boa reprodutibilidade, sendo melhor visualizado para amostras que sofrem um tratamento térmico em ar, sugerindo que este esteja relacionado com níveis de adsorção de oxigênio.

Além deste trabalho ter propiciado um conhecimento maior sobre os filmes de SnO_2, o qual procurei transmitir nesta dissertação, trouxe-me muitos outros conhecimentos como de outras técnicas e de novas possibilidades para futura investigações neste ou em outros materiais. Um bom exemplo é a espectroscopia de impedância, que permite analisar quantitativamente os diferentes elementos elétricos que são usados para representar a estrutura dos sólidos policristalinos e das interfaces entre materiais de natureza distintas. No caso de semicondutores policristalinos, o transporte de carga no interior dos grãos pode ser representado de maneira idealizada por um resistor, enquanto que o acúmulo de cargas nas interfaces entre os grãos resultam em efeitos capacitivos e resistivos. Houve a tentativa de medir, inclusive utilizando-se uma outra forma de contato descrita no item 2.1, porém os resultados obtidos não foram consistentes, devido a própria qualidade das amostras. Acredita-se que novas tentativas poderiam ser realizadas, pois trariam informações complementares a respeito da superfície dos filmes que, como já foi bastante discutida, influenciam nas propriedades do material.

Uma outra sugestão, o comportamento da resistência elétrica da amostra em função da temperatura para tratamentos térmicos em diferentes atmosferas, foi realizado conforme procedimento descrito no item 2.6. Ao fazer um tratamento térmico em uma atmosfera rica em oxigênio, O_2, esperava-se oxidar os filmes, isto é, promover a adsorção de oxigênio no filme e

com isso diminuir sua condutividade, semelhante ao tratamento em ar. Porém notou-se o contrário, ou seja, embora pequeno, houve um aumento na corrente da amostra. T.D.Senguttuvan et al. [33] estudando filmes finos preparados por sol-gel a partir de precursores não alcooxido concluem que um tratamento térmico em oxigênio aumenta a resistividade da amostra.

Outras sugestões para trabalhos futuros que se poderia citar vão desde o preparo, onde novos dopantes poderiam ser testados, até a um possível desenvolvimento de dispositivos, onde se pudesse otimizar as propriedades específicas do dióxido de estanho e aliá-las a de outros materiais.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA.

A. Artigos

1. F.R.Messias, L.V.A.Scalvi, M. Siu Li, C.V. Santilli e S.H.Pulcinelli, Caracterização Elétrica e Captura de Elétrons em Filmes de SnO_2", Anais 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, Vol. 1 pág. 195-198 (1996).

2. F.R.Messias, L.V.A.Scalvi, M. Siu Li, C.V. Santilli S.H.Pulcinelli, "Photodesorption and Electron Trapping in n-type e SnO_2 Thin Films Grown by Dip-coating Technique", Radiation Effects and Defects in Solids (aceito para publicação).

3. L.V.A.Scalvi, F.R.Messias, A.E. Souza, M. Siu Li, C.V. Santilli e S.H.Pulcinelli, "Improved Conductivity Induced by Photodesorption in SnO_2 Thin Films Grown by Sol-Gel Dip Coating Technique", Journal of Sol-Gel Science and Technology (aceito para publicação).

B. Trabalhos apresentados em conferências

1. F.R.Messias, L.V.A.Scalvi, M.Siu Li, C.V. Santilli e S.H.Pulcinelli, "Investigação dos Contatos em Filmes de SnO_2 Crescidos a partir de Suspensões Coloidais", XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, Setembro de 1996.

2. F.R.Messias, L.V.A.Scalvi, M.Siu Li, C.V. Santilli e S.H.Pulcinelli, "Caracterização Elétrica e Ótica em filmes de SnO_2, 12º CBECIMAT, Águas de Lindóia, dezembro, 1996.

3. F.R.Messias, L.V.A.Scalvi, M.Siu Li, C.V. Santilli e S.H.Pulcinelli, "Photodesorption and Eflectron Trapping in n-type SnO_2 Thin Films", Symposium on Defect Depended Processes in Insulators and Semiconductors, Campos de Jordão, Agosto de 1997.

4. L.V. Scalvi, F.R. Messias, M. Siu Li, C.V. Santilli e S.H.Pulcinelli, "High Conductivity Induced by Photodesorption in SnO_2 Thin Films Grown by Sol-Gel Dip Coating Technique", 9 th Internacional Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Composites from Gels, Sheffield, Inglaterra, Setembro, 1997.

5. F.R.Messias, L.V.A.Scalvi, M.Siu Li, B.A.V. Vega, C.V. Santilli e S.H.Pulcinelli, "Excitation and Photoconductivity Dependence of SnO_2 Sol-Gel Films with several Light Sources", submetido para European Conference of Defects in Insulating Materials (EURODIM 98).

BIBLIOGRAFIA

[1] K.L.Chopra, S. Major e D.K.Pandya, *Thin Solid Films*, **102** (1983) 1.

[2] L.Holland e G Siddal, *Vacuum*, **3** (1953) 375.

[3] J.M.Ward, *Appl. Ind.*,**16** (1955) 408.

[4] L.Holland e G Siddal, *Vacuum*, **3** (1953) 375.

[5] M.Green, W.C.Smith e J. A Weiner, *Thin Solid Films*, **38** (1976) 89.

[6] M. A. Aegerter, C. O Avellaneda, A Pawlicka e M. Atik, *J. Sol-gel Sience Technology* **8**, (1997) 689.

[7] J. C. Manifacier, J.P.Fillard e J. M Bind, *Thin Solid Films*, **77**(1981) 67.

[8] A.C.Arias, *Caracterização de filmes finos de óxido de estanho e sua utilização em diodo emissores de luz orgânicos*, Dissertação(Mestrado), UFPR 1997.

[9] G.H. Heilmier, *Sci Am.* **222** (4) (1970) 100.

[10] L.A. Goodman, *RCA Ver.*, **35** (1974) 613.

[11] P.K.Weimer, S.V.Forgue e R.R. Gooddrich, *Electronics*, **23** (1950) 70.

[12] L.L.Thompson, D.McCann, R.A.Tracy, F.J.Kub e M. H.White, *IEEE Trans. Electron Devices*, **25** (1978) 132.

[13] J.P. Marton e D.A.Lepic, *J Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 234.

[14] M. Nitta, s . Kanefusa e M. Haradome, *J. Electronchem. Soc.* **125** (1978) 1676.

[15] G. N. Advani e A. G. Jordan, *J. Electron. Mater.* **9** (1980) 29.

[16] H. Pink, L Treiginer e L . Vite, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **19** (1980) 513.

[17] P. Tischer . H. Pink e L Treitinger, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **1** (1980) 513.

[18] N. Yamamoto, S tonoumura, T. Matsvoka e Tsubomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 721

[19] J.R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, N. York, 2ed. (1990)

[20] H. Windischmann e P. Mark, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 627

[21] W. Göpel, K. D. Scheirbaum, *Sensors and Actuators B*, **26-27** (1995) 1

[22] U. Weimar, W. Göpel, *Sensors and Actuators B*, **26-27** (1995) 13

[23] U. Hoifer K. Steiner, E.Wagne, *Sensors and Actuators B* **26-27** (1995) 59.

[24] V. N. Mishra, R.P. Agarwal, *Sensor and Actuators B* **22** (1994) 121.

[25] A. P. Rizzato, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, *Revista Química Nova* - a ser publicado.

[26] A. Aoki e H. Sasakura, *Jpn, J. Appl. Phys.*, 9 (1970) 582.

[27] R. S. Hiratsuka, S.H. Pulcinelli e C.V.Santilli, *J. Non-Crystalline Solids*, **121** (1990) 76.

[28] A.E. Souza, *Características estruturais, óticas e elétricas de camadas delgadas a base de SnO_2 preparadas a partir do processo sol-gel*, Dissertação (Mestrado). UNESP - IQ - Campus de Araraquara 1997.

[29] H.Dislich e E. Hussmann, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 129.

[30] H. Shroeder, *Physics thin Films*, **5** (1969) 87.

[31] W.Dazhi, W. Shulin, C. Jun, Z.Suyuan e L.Fangqing, *Physical Review B*, **49** (1994) 20.

[32] B. Orel, U.L.Stangar, Z. C. Orel, P. Bukovec e M. Kosec, *J. Non-Crystalline*, **167** (1994) 272.

[33] T.D. Senguttuvan, L.K. Malhotra, *Thin Solid Films*, **289** (1996) 22.

[34] C. Terrier, J.P. Chantelon, J.A Roger, *Thin Solid Films*, **247** (1994) 162.

[35] C. Terrier, J.P. Chantelon, J.A Roger, *Thin Solid Films*, **263** (1995) 37.

[36] C. Terrier, J.P. Chantelon, J.A Roger, *Thin Solid Films*, **295** (1997) 95.

[37] S. S. Park, J.D. Mackenzie, *Thin Solid Films*, **258** (1995) 268.

[38] T.Feng, A K. Ghosh e C. Fishman, *J. Appl. Physics*, **50** (1979) 8070.

[39] R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids*, **121** (1990) 1.

[40] C. E. Wickersham e J.Greene, *Physics Solidi A*, **47** (1978) 329.

[41] E.Leja, T. Pisarliewicz e A. kolodziej, *Thin Solid Films*, **67** (1980) 45.

[42] G. Campet, C. Geoffroy, J. P. Manaud e J.Portier, Z. W.Sun, J. Salademne e P. Keou, *Mat. Science and Engineering*, **B8** (1991) 45.

[43] R. Sanjines, F. Levy, V. Demarne e A Grisel, *Sensors ans Actuators B*, **1** (1990) 176.

[44] E. Santhi, V. Dutta, A. Banerjee e K.L.Chopra, *J.Appl. Physics*, **51** (1980) 6243.

[45] T.H.Kim e K. H. Yoon, *J. Appl. Phys.*,**70** 5 (1991) 2739.

[46] W. Wang e K. Liao, *Thin Solid Films*, **195** (1991) 193.

[47] F. Prado, G. Meyer e J. Saura, *J. Phys. Condens. Matter*, **5** (1993) A357.

[48] G.Samon, R.Rup e A Mansingh, *Physical Review B*, **44** (11) (1991) 5672.

[49] H. de Waal e J. Simons, e E. W. Wartenberg e D. W. Ackermann, *Glastech. Ber.*, **41**(1968) 55.

[50] F.J. Arlinghaus, *J. Phys. Chem. Solids*, **35** (1974) 931.

[51] Z. M Jarzebski e J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 199c.

[52] Z. M Jarzebski e J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 299c.

[53] Z. M Jarzebski e J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 333c.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

[54] Handbook - "Semiconductor: Physics of Non Tetrahedrally Bonded Binary Compounds III", vol. LB-III/17g, 200.

[55] M. Nagasawa, S. Shionoya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **30** (1971) 158.

[56] K. C. Mishra, K.H. Johnson, P. C. Schmidt, *Physical Review B*, **51** (1995) 13972.

[57] T. Pisarkiewictz, K Zakrzewska, E. Leja, *Thin Solid Films*, **174** (1980) 271.

[58] D.H. Zhang, H.L. Ma, *J. Appl. Phys. A*, **62** (1996) 487.

[59] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, New York, Dover publications, (1975).

[60] E. H. Puthey, *The Hall Effect and Semiconductor Physics*, New York, Dover publications, (1968).

[61] K. H. Kim, S. W. Lee, D. W Shin e C. G. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (4) (1994) 915.

[62] Watson, J.;Ihokura, K;Coles, G.S.V., *Meas. Sci. Technol.*, **4** (1993) 711.

[63] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama; *Surface Science*, **86** (1979) 335.

[64] K Ihokura; *Sensor Actuators*, **50** (1982) 99.

[65] D. Chattopdhyay e H. J. Queisser; *Rev. Mod. Phys*, **53** (1981) 745.

[66] T.K. Gupta; *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 1871.

[67] S. M. Sze; *"Physics of Semiconductor Devices"*, **73** (1969) 492.

[68] L.V.A. Scalvi, F.R. Messias, A.E. Souza, M. Siu Li, C.V. Santilli e S.H. Pulcinelli; *"Improved conductivity induced by photodesorption in SnO_2 thin films grow by sof-gel dip coating technique" - J. Sol-Gel Science and Technology* (a ser publicado)

[69] R. Summitt, *J. Appl. Phys*, **39** (1968) 3762.

[70] R. H. Bube, *Photocondutivity of Solids*, John Wiley e Sons New York, (1960) 230.

[71] C.G. Fonstad e R.H. Rediker, *J. Appl. Phys*, **42**(1971) 2911.

[72] R.D. Cunningham, J.P.Marton e M.Schlesinger, *J. Appl. Phys*, **40** (1969) 4664.

[73] J. S. Blakemore, *Semiconductor Statistics*,, Dover Publications, New York 1987, 159.2

[74] S.J.L. Ribeiro, C.V.Santilli, S.H.Pulcinelli, F.L.Fortes e L.F.C. Oliveira, *J. Sol-Gel Science Technol.* **2** (1994) 263.