



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho
Puro e Dopado com Flúor**

Éverton Carlos Sant'Ana Magalhães

Fevereiro – 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e
Dopado com Flúor**

Éverton Carlos Sant'Ana Magalhães

Orientadores: Antônio Ferreira da Silva

Iuri Muniz Pepe

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
Federal da Bahia para a obtenção
do título de Mestre em Física.

Salvador, fevereiro de 2006

**Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e
Dopado com Flúor**

Copyright 2006

Por

Éverton Carlos Sant'Ana Magalhães

Este texto pode ser copiado livremente desde que não seja removida a sua autoria.

Agradecimentos:

Agradeço aos Professores Antônio Ferreira da Silva, Lucimara S. Roman e Iuri M. Pepe pela ajuda, confiança e atenção dispensadas para a realização desse trabalho. Agradeço muito aos demais Professores do Instituto de Física, aos colegas do LaPO e aos colegas do Mestrado por colaborarem com a minha formação. Agradeço a Isabella e a todos os outros amigos pela presença e apoio durante esse período.

À minha família, eu agradeço por tudo.

RESUMO

Neste trabalho buscamos conhecer as características ópticas e elétricas de filmes finos de SnO₂ puro e dopado com flúor, depositados pelo método de pirólise de *spray* em substratos de vidro. Utilizamos a técnica de espectroscopia de reflexão e transmissão simultâneas, a fim de encontrar a absorção óptica dos filmes. A partir desse resultado experimental, indicamos o desenvolvimento teórico para se determinar outras constantes ópticas como o índice de refração e a função dielétrica. As propriedades elétricas são brevemente verificadas mediante medidas de fotocondutividade, que fornecem a absorção óptica e o comportamento da condutividade elétrica, em função do comprimento de onda da radiação incidente. Todos os resultados experimentais concordaram muito bem com os outros trabalhos encontrados na literatura.

ABSTRACT

In this work we search to know the optic and electric characteristics of thin pure and fluorine doped SnO₂ films, deposited by the spray pyrolysis deposition method in glass substrates. We have used simultaneous reflection and transmission spectroscopy, in order to find the optical absorption of those films. From the experimental result we point out the theoretical development to determine other optical constants, as refractive index and dielectric function. The electric properties are rough verified by photoconductivity measures, giving the optical absorption and the behavior of the electric conductivity as function of the wavelength of incident radiation. All the experimental results have agreed very well with other works in literature.

Conteúdo

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 Algumas Aplicações	2
1.2 Estrutura Cristalina	4
1.3 Preparação e caracterização das Amostras	6
1.4 Propriedades de Condutividade	9
1.5 Estrutura de Banda	10
Capítulo 2	12
2.1 Propriedades Ópticas	12
2.2 Constantes Ópticas	13
Capítulo 3	21
3.1 Propriedades das Janelas Seletivas ou Espelhos de Calor	21
3.2 Reflexão na Região do Infravermelho	25
Capítulo 4	30
4.1 Experimento	30
4.2 Medidas de Reflexão e Transmissão	34
4.3 Medida de Fotocondutividade	36
4.4 Influência do Ângulo de Incidência Sobre as Medidas de Reflexão e Transmissão	38

Capítulo 5	41
5.1 Resultados	41
5.2 Métodos Experimentais para Determinação do Intervalo (<i>Band Gap</i>) de Energia entre as Bandas de Valência e de Condução	46
5.2.1 Método das Derivadas	47
5.2.2 Método Geométrico	47
Capítulo 6	59
6.1 Conclusões	59
6.2 Perspectivas	60
Referências	61
Anexo I	64
Determinação da Espessura dos Filmes Finos a partir do Estudo das Reflexões Múltiplas.	
Anexo II	70
Artigo Desenvolvido com a Contribuição desse Trabalho	

Lista de Figuras

Fig. 1.1- Estrutura cristalina do SnO ₂	5
Fig. 1.2a- Método de medida da resistência do filme de SnO ₂	6
Fig. 1.2b- Resultado das medidas de resistência, relacionada com a espessura das amostras.	7
Fig. 1.3a- Imagem dinâmica por AFM do filme de SnO ₂ :F. Resistência elétrica 1.8 kohm/square e espessura 197nm.	8
Fig. 1.3b- Imagem dinâmica por AFM do filme de SnO ₂ :F. Resistência elétrica 20 ohm/square e espessura 514 nm..	9
Fig. 1.4 -Estrutura eletrônica de banda do dióxido de estanho SnO ₂ e ampliação do ponto Γ no máximo da banda de valência.	10
Fig. 1.5 - Esquema da estrutura de banda do SnO ₂	11
Fig. 3.1 - a)Espectro da radiação solar que atravessa a atmosfera e espectro de corpo negro para baixas temperaturas. b)Eficiência luminosa da visão humana.	22
Fig. 3.2 - A linha sólida é o espectro da radiação solar que atravessa a atmosfera e a linha tracejada é a distribuição de energia de um corpo negro para a temperatura estimada da superfície solar.	23
Fig. 3.3 - Densidade de energia da radiação de corpo negro a várias temperaturas em função do comprimento de onda	23
Fig. 3.4 - Propriedades ópticas ideais de uma janela. a)Para proporcionar isolamento térmica. b) Para diminuir a entrada de radiação solar infravermelha.	24
Fig. 3.5 - Observa-se a região onde ϵ é negativo, entre o pólo e o zero da equação (3.8).....	27

Fig.3.6 - Solução para a relação de dispersão. Nas regiões lineares um modo é claramente tipo fóton e outro é tipo fônon óptico. Na região curvada, ambos os modos têm a natureza mista e referidos como região de polaritons.	28
Fig. 3.7 Freqüências de fônon de modos longitudinal e transversal ópticos, esperada para os filmes finos de SnO ₂	29
Fig. 4.1 - Configuração experimental para medidas simultâneas de Reflexão e Transmissão.	32
Fig. 4.2 - Configuração montada para a medida de fotocondutividade	33
Fig. 4.3 - Figura de calibração da rede. Os picos são devidos aos filtros de 435, 580, 694, 800 e 905 nm.	35
Fig. 4.4 - Suporte com a amostra durante uma medida.	37
Fig. 4.5 - A amostra é montada num circuito em série.	37
Fig. 4.6 - O coeficiente de reflexão R _N e o coeficiente de transmissão T _N como função do ângulo de incidência θ_i para $n_1/n_2 = 1/1,8$. O vetor E da onda incidente é normal ao plano de incidência.	40
Fig. 4.7 - O coeficiente de reflexão R _P e o coeficiente de transmissão T _P como função do ângulo de incidência θ_i para $n_1/n_2 = 1/1,8$. O vetor E da onda incidente é paralelo ao plano de incidência.	40
Fig. 5.1- Modelo de deposição das amostras. A espessura das camadas de TO e FTO não está proporcionalmente correta.	41
Fig. 5.2 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra Vidro+SnO ₂ +SnO ₂ :F.	42
Fig. 5.3 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra Vidro+SnO ₂ :F+SnO ₂	43
Fig. 5.4 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra Vidro+SnO ₂ :F.	43
Fig. 5.5 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra Vidro+SnO ₂	44
Fig. 5.6 - Amostra Vidro+SnO ₂ :F+SnO ₂	49
Fig. 5.7 - Amostra Vidro+SnO ₂ :F.	50
Fig. 5.8 - Amostra Vidro+SnO ₂	51
Fig. 5.9 - Comparação entre a transmissão através da amostra de SnO ₂ e SnO ₂ :Sb.	53
Fig. 5.10- Espectro de absorção fornecido pela equação $\alpha = (1/d) \ln[(1-R)/T]$ para $d = 260$ nm..	54

- Fig. 5.11-** Coeficiente de absorção teórico^[25] do SnO₂. Linha pontilhada mostra o cálculo da absorção com 0.03 Lorentziano “broadening”.
Experimento: Nossos dados (eq. 2.2); Exp 1: Ref [44]. **54**
- Fig. 5.12-** Medidas de Reflexão e Transmissão. Nessas figuras é possível observarmos como o coeficiente R se eleva na região do infravermelho^[45]. **55**
- Fig. 5.13-** Absorção, Reflexão e Transmissão para SnO₂ dopado com Sb e F depositados em substratos a diferentes temperaturas^[45]. **56**
- Fig. 5.14-** Espectros de absorção e de fotocondutividade de amostras de SnO₂. **57**

Lista de Tabelas

Tab. 5.1- Resultado das medidas de energia das estruturas de absorção óptica da amostras.	52
Tab. 5.2- Valores fornecidos pela literatura e outras publicações relacionadas ao tema deste trabalho.	52
Tab. I.1- Índice de refração em função da energia.	67
Tab. I.2- Índice de refração em função da energia e do comprimento de onda.	67

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O propósito desse trabalho é investigar as características ópticas dos filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$, depositados em lâminas de vidro pelo método de pirólise de spray produzidos pela empresa Flexitec^[1]. Contudo, outros métodos de deposição também são discutidos, como o método sol-gel^[2], a deposição química de vapor^[3,4,5] e a evaporação.

O SnO_2 , conhecido como *cassiterita*, é a forma mais comum em que se encontra o estanho (Sn) na natureza. Este material é um semicondutor natural do tipo-n, com um *gap* de energia largo, com aproximadamente 3.6 eV^[2,6]. Muito utilizado como filme fino em substratos de vidro, o SnO_2 tem como suas principais características: boa condutividade elétrica; alta transparência (acima de 80% em média e até maior que 90% para certas dopagens) à radiação eletromagnética no visível; alta reflexão à radiação infravermelha^[7]; ser praticamente inerte quimicamente; além de uma boa aderência ao vidro^[7] e possuir uma elevada temperatura de fusão (>1930 °C)^[8].

O SnO_2 já foi amplamente estudado quanto a presença de matérias dopantes, principalmente por antimônio (Sb)^[2,9], flúor (F)^[10,11], zinco (Zn)^[12] e o índio (In)^[13,14]. Geralmente a dopagem é usada no intuito de diminuir a resistividade dos filmes, que pode

passar de 10^{-3} para até $10^{-4} \Omega \text{ cm}^{[10,13]}$, ou ainda para aumentar o coeficiente de reflexão na região do infravermelho^[2].

Neste trabalho, fizemos o estudo das propriedades ópticas do SnO_2 por medidas de espectroscopia de transmissão e reflexão realizadas simultaneamente, com a utilização de dois sensores de luz. Quanto as propriedades elétricas, a caracterização foi obtida a partir de espectroscopia de transmissão durante as medidas de fotocondutividade. Os resultados das medidas são comparados a outros resultados da literatura, tanto para compostos de SnO_2 quanto para outros filmes finos compostos, em particular o $\text{SnO}_2:\text{In}^{[2,15]}$ e $\text{SnO}_2:\text{Sb}^{[9]}$.

1.1-ALGUMAS APLICAÇÕES

Os compostos óxidos têm sido reconhecidos como matérias promissoras para a produção de sensores óticos, podendo ser utilizados em um diversificado número de aplicações tecnológicas. O SnO_2 é um óxido importante dessa família de materiais, que podem ser empregados como dielétricos eficientes, resistores elétricos, dispositivos em sensores e películas condutoras transparentes, além disso os filmes finos desse óxido, quando dopados, são amplamente utilizados na tecnologia de sensores de gás^[16].

Em células solares os condutores transparentes são usados para cobrir a superfície frontal das células, atuando como eletrodos, transportando os elétrons liberados pelas superfícies da célula. Dessa forma, a eficiência da célula não é afetada devido à alta transparência desses eletrodos.

Uma nova tecnologia de foto-conversores, desenvolvida com dispositivos baseados em semicondutores orgânicos, emprega o crescimento desses semicondutores sobre os substratos

transparentes cobertos por óxidos condutores como o SnO_2 , empregados novamente como eletrodos eficientes no transporte das cargas livres.

Entre os desenvolvimentos mais recentes no campo da eletrônica transparente, estão os transistores de filmes-finos transparentes (TTFT). Apresentando transparência média maior que 80% para a porção visível do espectro eletromagnético, esses dispositivos indicam a possibilidade de desenvolvimento de circuitos transparentes completos. O $\text{ZnO}_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ ^[12] é um exemplo de uma nova classe de materiais para TTFTs de alta performance.

Outra aplicação onde o SnO_2 tem sido amplamente utilizado é no desenvolvimento de sensores de gás. A condutividade do SnO_2 é bastante dependente da pressão de alguns compostos gasosos sobre sua superfície. Assim, a medida da condutividade pode ser utilizada como ferramenta para a detecção da presença de certos gases^[16]. Duas estruturas diferentes utilizadas na detecção de gases são os sensores de nanotubos de carbono de múltiplas camadas, envoltos por um filme fino de SnO_2 e os sensores construídos utilizando as estruturas de *nanobelts* de SnO_2 .

Diversas aplicações de sensores e mesmo substratos exigem baixa resistência e inércia química, especialmente aquelas que operam em ambiente quimicamente corrosivo. Em espelhos e janelas seletivas, os condutores quimicamente inertes e altamente transparentes são usados como pares de eletrodos com um gel eletroquimicamente ativo entre eles. Assim a transmitância e a reflexão podem ser moduladas a partir do controle da tensão aplicada ao gel.

Existem muitos formatos diferentes de mostradores (*displays*) planos e todos eles usam condutores transparentes como eletrodos, inclusive painéis controlados por toque, formados por condutores transparentes gravados em vidro. Estes são sensíveis ao toque direto ou à alteração da capacitância através do vidro.

Outras aplicações de grande interesse das películas condutoras transparentes são como janelas de baixa emissividade para edifícios, porque aumentam a eficiência dos aparelhos de climatização, como os condicionadores de ar e os aquecedores, impedindo que a radiação infravermelha seja transmitida para dentro ou para fora do ambiente, respectivamente; também são utilizados como dissipadores de eletricidade estática, bloqueadores de sinais eletromagnéticos, protetores contra condensação em janelas e janelas especiais para fornos que, devido à elevada temperatura de fusão do SnO_2 , $1930^\circ\text{C}^{[8]}$, aumentam a segurança impedindo que a temperatura exterior se eleve a níveis não seguros.

1.2- ESTRUTURA CRISTALINA

O SnO_2 tem a mesma estrutura de octaedro que o SnO_6 , sendo este composto uma forma ligeiramente distorcida do óxido que estudamos Fig1.1. Quatro das ligações Sn-O estão separadas a 0.205 nm enquanto as outras duas ligações são de 0.206 nm.^[17,18]

O SnO_2 tem duas moléculas por célula unitária, com as posições^[19] definidas abaixo:

Sn (2 átomos) em $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

O (4 átomos) em $\pm(u, -u, 0)$ e $\pm(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$

Onde $u = 0,307$ nm

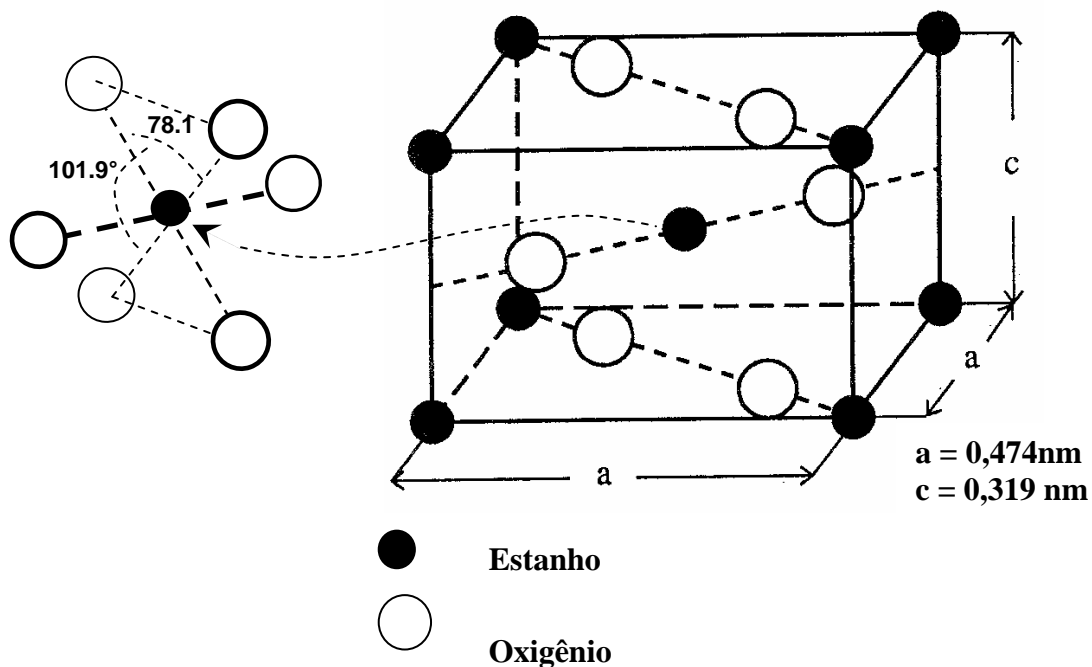


Fig. 1.1- Estrutura cristalina do SnO_2 .

Os ângulos entre o átomo central de Sn e os quatro átomos de O que estão a $2,05 \text{ \AA}$ são $78,1^\circ$ e $101,9^\circ$ [17], como se vê na figura 1.1.

Dopar o SnO_2 é uma técnica muito utilizada, principalmente para que haja um aumento da condutividade dos filmes finos. Devido à similaridade entre os raios iônicos do F^- e do O_2^- ($\text{F}^- = 0,117 \text{ nm}$ e $\text{O}_2^- = 0,122 \text{ nm}$), o Flúor pode substituir o Oxigênio no SnO_2 para agir como doador no $\text{SnO}_x:\text{F}$ [20]. Existe também similaridade entre os raios iônicos do Sn^{4+} e Sb^{5+} ($\text{Sn}^{4+} = 0,071 \text{ nm}$ e $\text{Sb}^{5+} = 0,065 \text{ nm}$), portanto o Sb^{5+} substitui o Sn^{4+} e também agirá como doador na forma do $\text{SnO}_x:\text{Sb}$ [21].

1.3- PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras são preparadas pela técnica de pirólise de *spray* sobre substratos de quartzo ou vidro.

Pirólise de *spray* é um método baseado na decomposição pirolítica de um composto metálico dissolvido em uma mistura líquida, quando então é então borrifado sobre o substrato previamente aquecido (400°C). Dependendo da mistura, pode-se obter o SnO₂ ou o SnO₂ dopado com Flúor.

Resistência do Filme

A resistência do filme é determinada com o uso de uma técnica com quatro terminais metálicos e paralelos entre si, depositados por evaporação sobre o filme, como mostra a figura 1.2. A diferença de potencial entre os contatos internos (2 e 3) é medida com uma corrente elétrica constante aplicada entre os contatos externos (1 e 4). A distância entre os contatos internos é igual a (L), que coincide com a largura do filme. Então a resistência é determinada pela lei de Ohm.

$$R (\Omega / \square) = V_{2,3}(V) / I_{1,4}(A)$$

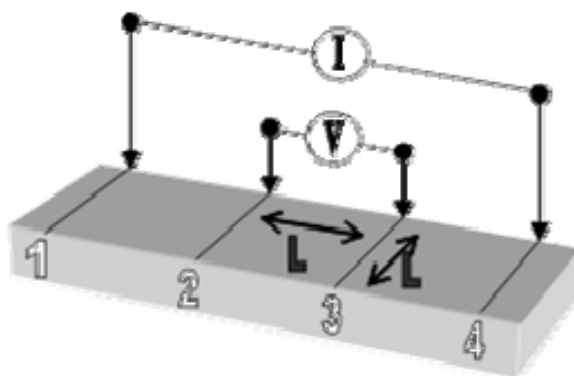


Fig. 1.2.a- Método de medição da resistência do filme de SnO₂

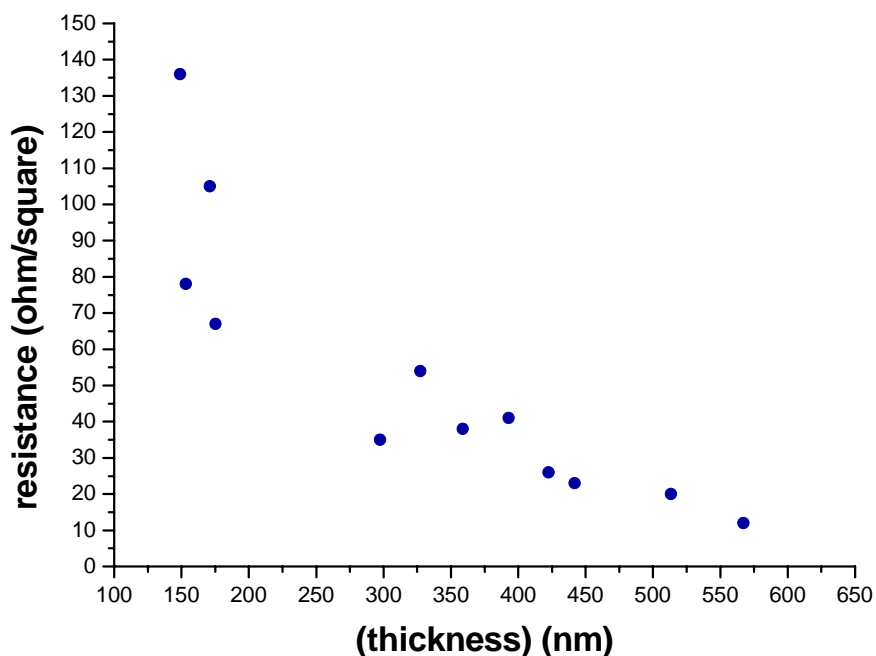


Fig.1.2.b- Resultado das medidas de resistência, relacionada com a espessura das amostras.

A espessura dos filmes de SnO_2 é medida usando um equipamento chamado perfilômetro. Faz-se litografia de parte do filme de óxido criando um degrau entre as regiões com e sem o filme. A medida de espessura é então feita medindo-se a altura desse degrau. Com isso pode-se obter um gráfico que relaciona a resistência elétrica com a espessura, figura 1.2b.

A figura 1.3 apresenta a imagem obtida de *Atomic Force Microscopy* (AFM) para duas amostras com diferentes medidas de resistência elétrica. Na figura é possível se observar que o tamanho da granulação é maior para a amostra com mais baixa resistência, sugerindo que o transporte de carga está ocorrendo predominantemente intra-grãos, enquanto que para a amostra com resistência maior, há uma preferência pelo transporte de cargas inter-grãos, sendo que há muito mais interfaces. Esse tipo de estrutura, em alguns casos, age de maneira a diminuir a condutividade e em outros, como regiões de acumulação de portadores aumentando a condutividade.

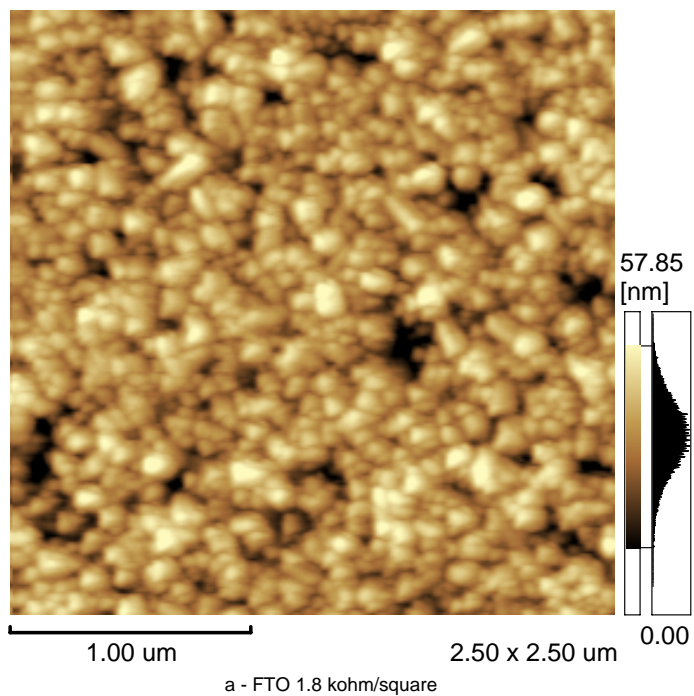


Fig. 1.3.a- Imagem dinâmica por AFM do filme de SnO₂:F. Resistência elétrica 1.8 kohm/square e espessura 197 nm.

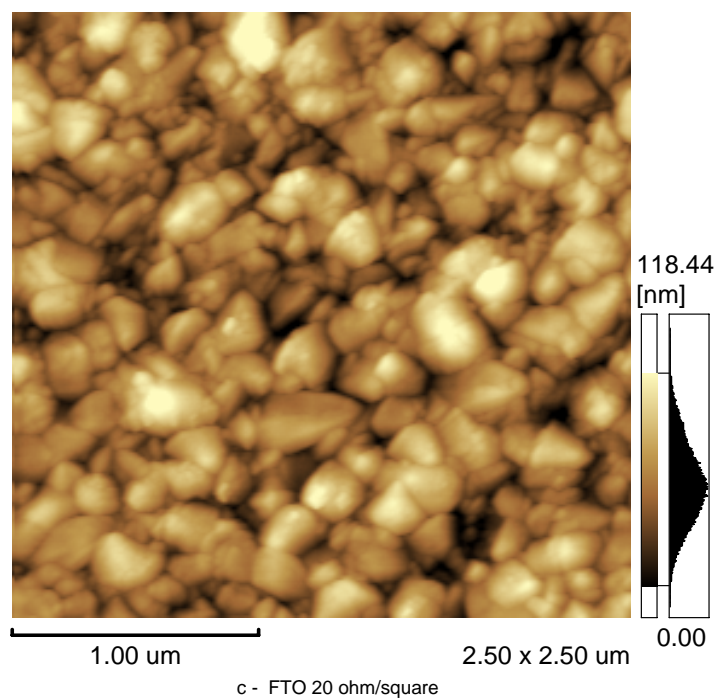


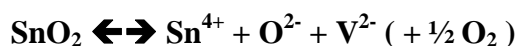
Fig. 1.3.b- Imagem dinâmica por AFM do filme de SnO₂:F. Resistência elétrica 20 ohm/square e espessura 514 nm.

1.4- PROPRIEDADES DE CONDUTIVIDADE

SnO₂

É um semicondutor do tipo-n, cuja condutividade elétrica é causada por vacâncias na sub-rede de oxigênio ou por presença de Estanho intersticial. Contudo em SnO₂ espera-se uma pequena quantidade do Sn intersticial, devido à facilidade com que eles se difundem para a superfície do filme onde são oxidados. Portanto as vacâncias de oxigênio devem dominar a condutividade dos filmes de SnO₂.^[6]

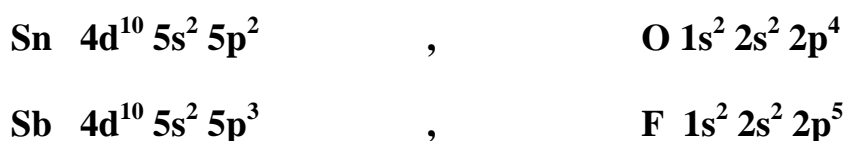
O nível de doadores está a 0,14-0,30 eV abaixo do fundo da banda de condução^[22,23], então à temperatura ambiente a maioria dos centros doadores está ionizada. Cada vacância de oxigênio contribui com dois elétrons livres:



Onde V^{2-} é uma vacância de O₂ na sub-rede de oxigênio.

SnO₂ Dopado

Como mencionado anteriormente na seção 1.2, Antimônio e Flúor podem substituir Estanho e Oxigênio respectivamente e agirem como doadores de um elétron livre por átomo substituído. Podemos verificar isso através das configurações eletrônicas:



O nível de doador do Sb está a 0,035 eV abaixo do fundo da banda de condução^[22], e a dopagem substitucional do F produz um nível de impureza raso no SnO₂.^[24]

1.5- ESTRUTURA DE BANDA

Na figura 1.4 podemos ver claramente o ‘gap’(3.4 eV) entre as bandas de condução e de valência (figura da esquerda) calculada pelo método *full-potential linearized augmented plane wave* (FPLAPW)^[25]. Destaca-se também na figura da direita, uma estrutura intrínseca à camada de valência que pode contribuir para absorção em níveis de energias mais baixos (0.8 eV). Na figura 1.5 temos um esquema de cada contribuição para estrutura de banda do SnO₂^[6], observa-se nessa figura, o surgimento da mesma estrutura de baixa energia que surge na figura 1.4 de estrutura eletrônica, a 0.8 eV.

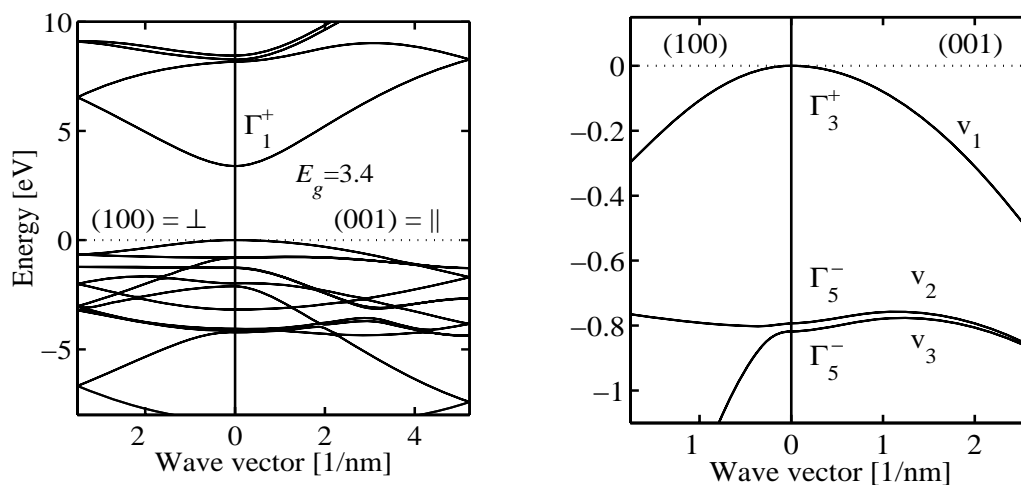


Fig. 1.4- Estrutura eletrônica de banda do dióxido de estanho SnO₂ e ampliação do ponto Γ no máximo da banda de valência.^[26]

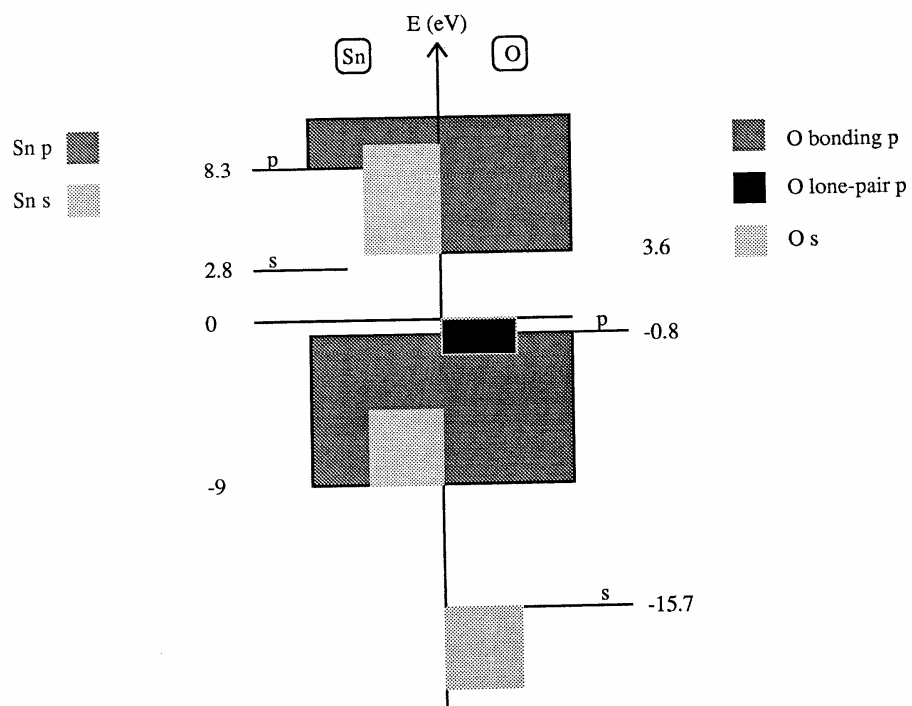


Fig. 1.5- Esquema da estrutura de banda do SnO₂^[6].

Capítulo 2

2.1- PROPRIEDADES ÓPTICAS

A caracterização óptica de um filme fino de semicondutor, implica no estudo completo do comportamento das constantes ópticas em função da frequência da radiação incidente sobre este material. A maneira mais precisa de se conhecer essas constantes ópticas é através de medidas diretas realizadas em laboratório. Dificuldades em se conseguir e manter sob estrito controle as condições experimentais ideais, assim como, contar com equipamentos de muito alta precisão e repetibilidade necessários à realização de tais experimentos, nos leva a buscar a melhor compreensão teórica possível.

Em nossos experimentos efetuamos medidas dos coeficientes de reflexão e transmissão para um intervalo de energia entre 1.2 eV e 4.0 eV, correspondendo ao intervalo entre 1000 e 300 nm de comprimento de onda. Este intervalo abrange as proximidades do infravermelho e do ultravioleta e a região visível do espectro eletromagnético. Essa é uma faixa ainda muito restrita para que se possa observar todas as características do material. Apesar disso, podemos buscar conhecer, ao menos para esse intervalo, as demais constantes ópticas a partir da determinação dos valores de reflexão e transmissão para os vários comprimentos de onda.

Respeitando a conservação de energia, encontramos a porcentagem de radiação que é absorvida pela amostra aplicando a relação abaixo:

$$A = 100 - R - T \quad (2.1)$$

Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 5, em particular nas figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5. A referência [27] nos fornece a seguinte equação para obtenção do coeficiente de absorção α :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (2.2)$$

Onde d é a espessura do filme fino.

Esse resultado nos fornece o coeficiente de absorção em unidades reais (cm^{-1}) e possibilita o estudo das demais constantes, como veremos a seguir.

2.2- CONSTANTES ÓPTICAS

A radiação eletromagnética incidente, descrita pelas equações (2.3) para E e H propagando na direção do eixo x através de um semicondutor homogêneo, tendo uma permeabilidade μ , constante dielétrica ϵ e uma condutividade elétrica σ , obedece as equações de Maxwell.

$$E = E_0 e^{-i2\pi\nu \left[t - \left(\frac{x}{v} \right) \right]} \quad (2.3)$$

$$H = H_0 e^{-i2\pi\nu \left[t - \left(\frac{x}{v} \right) \right]}$$

Sendo v a velocidade de propagação da onda através do material, podemos escrever ainda:

$$\nabla \times E = -\frac{\mu}{c} \frac{dH}{dt} \quad (2.4)$$

$$\nabla \times H = \frac{4\pi\sigma}{c} E + \frac{\varepsilon}{c} \frac{dE}{dt} \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot H = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot E = 0 \quad (2.7)$$

Com um índice de refração complexo, $\mathbf{n}_c = n_1 - i n_2$, a relação $\mathbf{v} = \mathbf{c}/\mathbf{n}_c$ implica em,

$$1/v = (n_1 - i n_2)/c \quad (2.8)$$

Escrevendo então a onda com o índice de refração substituindo a equação (2.8) em (2.3), chega-se à forma:

$$E = E_0 \exp\left\{-i2\pi\nu \left[t - x \left(\frac{n_1}{c} \right) \right] \right\} \exp\left(-2\pi n_2 \frac{x}{c}\right) \quad (2.9)$$

Percebe-se que o último termo é um fator de amortecimento. A componente imaginária do índice de refração determina o decaimento da onda no interior do material. Assim, como a intensidade depende do quadrado dos campos; após a radiação ter penetrado uma distância x no material, a fração da potência incidente neste ponto será dada por

$$\left| \frac{E^2}{E_0^2} \right| = \exp\left(-4\nu\pi n_2 \frac{x}{c}\right). \quad (2.10)$$

O coeficiente de absorção para a perda de intensidade de uma onda propagando num meio e definida como $\alpha = \frac{1}{I_0} \frac{dI}{dx}$ [28], ou ainda,

$$\alpha = 4\pi \frac{\nu}{c} n_2 \quad (2.11)$$

Onde n_2 é definido como sendo o coeficiente de extinção.

Agora, com a utilização das relações de Kramers-Kronig, e da equação (2.11) podemos encontrar n_1 a partir de n_2 .

Desde que:

$$n_2(E) = \frac{hc\alpha(E)}{4\pi E} \quad (2.12)$$

e

$$n_1(E) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' n_2(E')}{(E')^2 - E^2} dE \quad (2.13)$$

Então passamos a escrever,

$$n_1(E) = 1 + \frac{ch}{2\pi^2} P \int_0^\infty \frac{\alpha(E')}{(E')^2 - E^2} dE \quad (2.14)$$

Onde \mathbf{P} é o valor principal da integral de Cauchy.

Com isso, encontramos os valores das partes real e imaginária do índice de refração.

Agora podemos representar a equação de onda de outra maneira, explicitando o vetor de onda \mathbf{k} .

$$\mathbf{E} = E_0 e^{-i(kx - \omega t)} ; \quad \mathbf{H} = H_0 e^{-i(kx - \omega t)} \quad (2.15)$$

Comparando as expressões que aparecem em (2.15) com a equação (2.3), obtemos um vetor de onda complexo.

$$k = k_1 + ik_2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)(n_1 + in_2) \quad (2.16)$$

Substituindo nas equações de Maxwell as equações de onda (2.15) veremos que o operador $\frac{\partial}{\partial t}$ introduz o fator $(-i\omega)$ e ∇ fornece o fator (ik) . Portanto as equações de campo se tornam

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.17)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (2.18)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = (\omega/c) \mathbf{H} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = (-\omega/c)\epsilon \mathbf{E} \quad (2.20)$$

Definindo assim a constante dielétrica a partir da expressão $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$.

Usando a igualdade abaixo,

$$\mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{E} = \mathbf{k} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{E} \quad , \quad (2.21)$$

nós podemos eliminar o termo $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E})$ na equação (2.21) já que $\epsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ como aparece na expressão (2.17).

Temos portanto:

$$\mathbf{k} \times \mathbf{k} \times \mathbf{E} = \mathbf{k} \times (\omega/c) \mathbf{H} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{k} \times (\omega/c) \mathbf{H} = -(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{E} \quad (2.23)$$

Substituindo (2.20) em (2.23) encontramos

$$(\omega/c) (-\omega/c)\epsilon \mathbf{E} = -(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{E}$$

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon \quad (2.24)$$

A partir da relação (2.24), chamada relação de dispersão, podemos definir a constante dielétrica complexa

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \left(\frac{c}{\omega}\right)^2 (k_1 + ik_2)^2 \quad (2.25)$$

Podemos portanto, escrever a constante dielétrica em função do índice de refração com o auxílio da equação (2.16).

$$\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n_1 + in_2)^2 \quad (2.26)$$

Logo

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n_1^2 - n_2^2 \\ \varepsilon_2 &= 2n_1n_2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Sendo que as relações inversas assumem as seguintes formas:

$$n_1 = \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) \left[\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right] \right\}^{1/2} \quad (2.28)$$

e

$$n_2 = \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) \left[-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right] \right\}^{1/2} \quad (2.29)$$

Utilizando a equação 2.11, esse último resultado nos permite escrever o coeficiente de absorção em função das partes real e imaginária da constante dielétrica.

$$\alpha = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} \left[-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.30)$$

Passamos então a buscar uma relação que associe a condutividade elétrica às constantes ópticas. Inicialmente podemos combinar as equações (2.4) e (2.5) e encontramos,

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times E &= \frac{-\mu}{c} \frac{d}{dt} (\nabla \times H) \\ \nabla \times \nabla \times E &= \frac{-\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{d^2 E}{dt^2} \end{aligned}$$

assumindo que $\nabla \times \nabla \times E = \nabla(\nabla \cdot E) - \nabla^2 E$, e considerando ainda a equação (2.7), podemos escrever,

$$\frac{d^2}{dx^2} E = \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} + \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{d^2 E}{dt^2} \quad (2.31)$$

Substituindo a equação (2.31) nas expressões da onda $E = E_0 e^{-i2\pi\nu(t-\frac{x}{v})}$ e $H = H_0 e^{-i2\pi\nu(t-\frac{x}{v})}$, obtemos,

$$\frac{-(2\pi\nu)^2}{v^2} = i2\pi\nu \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} (2\pi\nu)^2 \quad (2.32a)$$

$$\text{Ou} \quad \frac{1}{v^2} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} - i \frac{\mu 4\pi\sigma}{2\pi v c^2} \quad (2.32b)$$

Consideramos que em todo o material semiconductor, $\mu = 1$, então a equação (2.32b) pode ser reescrita,

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} - i \frac{2\sigma}{v c^2} \quad (2.33)$$

Nota-se que a velocidade pode ser escrita como $v = c/n_c$, onde n_c é o índice de refração complexo e então

$$\frac{1}{v^2} = \frac{n_c^2}{c^2} = \frac{n_1^2}{c^2} - i \frac{2n_1 n_2}{c^2} - \frac{n_2^2}{c^2} \quad (2.34)$$

Agora, igualando as equações (2.33) e (2.34), temos,

$$\sigma = v n_1 n_2 \quad (2.35)$$

Essa última equação fornece uma dependência direta da condutividade com a frequência da radiação incidente e com as partes real e imaginária do índice de refração. Criando uma conexão entre uma propriedade elétrica do material e suas características ópticas.

Capítulo 3

3.1- PROPRIEDADES DAS JANELAS SELETIVAS OU ESPELHOS DE CALOR.

De modo geral a matéria em seu estado condensado, quando aquecida, emite um espectro contínuo de radiação. Os detalhes do espectro são praticamente independentes do material que compõe o corpo, dependendo quase que exclusivamente da temperatura. A radiação emitida por um corpo devido à sua temperatura é chamada radiação térmica. Todo corpo é capaz emitir essa radiação para o meio e reciprocamente absorver energia desse meio. Se um corpo está inicialmente mais quente que o meio, ele perderá calor para esse meio, se esfriando pois sua taxa de emissão de energia excede a taxa de absorção.

Fazendo uma apreciação mais detalhada percebemos que eventualmente o espectro da radiação térmica emitida por um corpo quente pode depender de algum modo de sua composição. No entanto, o que importa para nosso entendimento é a dependência entre a temperatura do corpo e o intervalo de frequência emitida ou absorvida, que não depende da composição. Assim, podemos considerar válida a aproximação de corpo negro, em geral empregada no estudo dos materiais aquecidos.

Como se pode ver nas figuras 3.1 e 3.2, parte do espectro de corpo negro para temperaturas por volta de centenas e mesmo milhares de graus Kelvin se encontra na região de

frequência do infravermelho distante, inclusive parte do espectro emitido pelo Sol e que chega até nós depois de atravessar a atmosfera.

A radiação infravermelha, que aparece nas figuras 3.1 e 3.2, não é percebida pelo olho humano, que enxerga apenas o intervalo entre 0.4 e 0.7 μm . Em certas situações experimentais ou mesmo do dia a dia não se deseja a presença de radiação de comprimento de onda longo, responsáveis pela transmissão de calor. Esta seleção tem que ser feita sem que isso interfira na transmissão dos comprimentos de onda curtos, que contribuem para a visão humana, então surge a necessidade de utilizar-se de materiais que tenham a capacidade de selecionar a região de frequências desejada para cada ambiente ou situação. Entre os materiais capazes de fazer esta seleção estão os óxidos de estanho puro e dopado. Como já mencionamos, o flúor assim como outros materiais podem ser usados como dopantes do SnO_2 . Por possuírem um *gap* de energia largo, entre as camadas de condução e de valência, o SnO_2 e o $\text{SnO}_2:\text{F}$ só começam a absorver a radiação eletromagnética a partir do ultravioleta próximo, não interferindo assim na transmissão da luz visível.

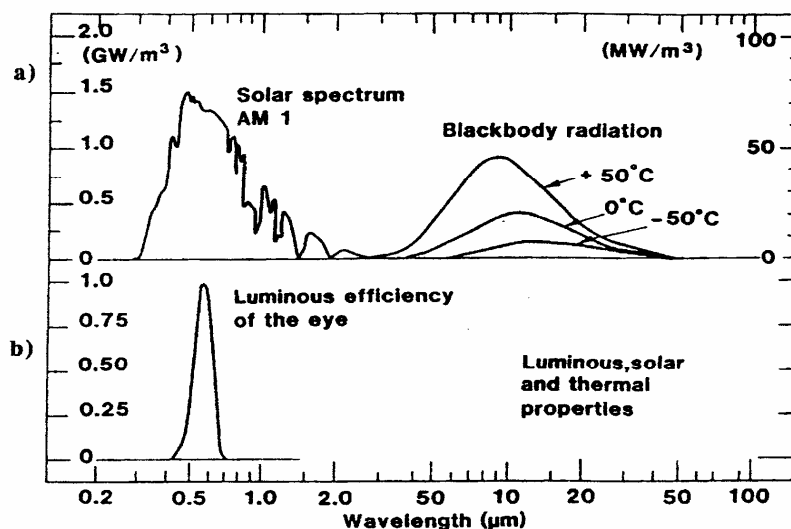


Fig. 3.1- a)Aspecto do espectro da radiação solar que atravessa a atmosfera e espectro de corpo negro para baixas temperaturas^[6]. b)Eficiência luminosa da visão humana^[6].

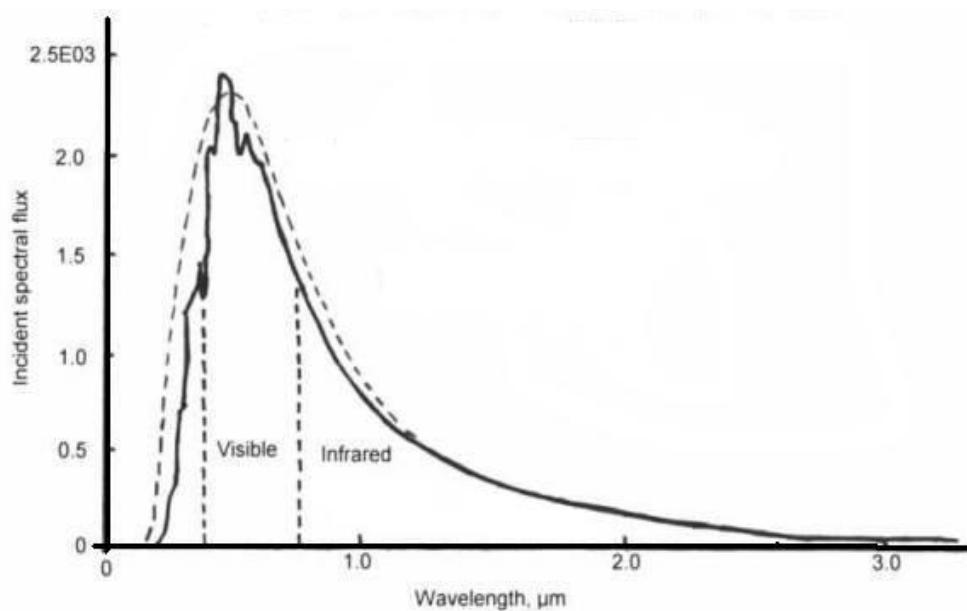


Fig. 3.2- A linha sólida é o espectro da radiação solar que atravessa a atmosfera e a linha tracejada é a distribuição de energia de um corpo negro para a temperatura estimada da superfície solar.

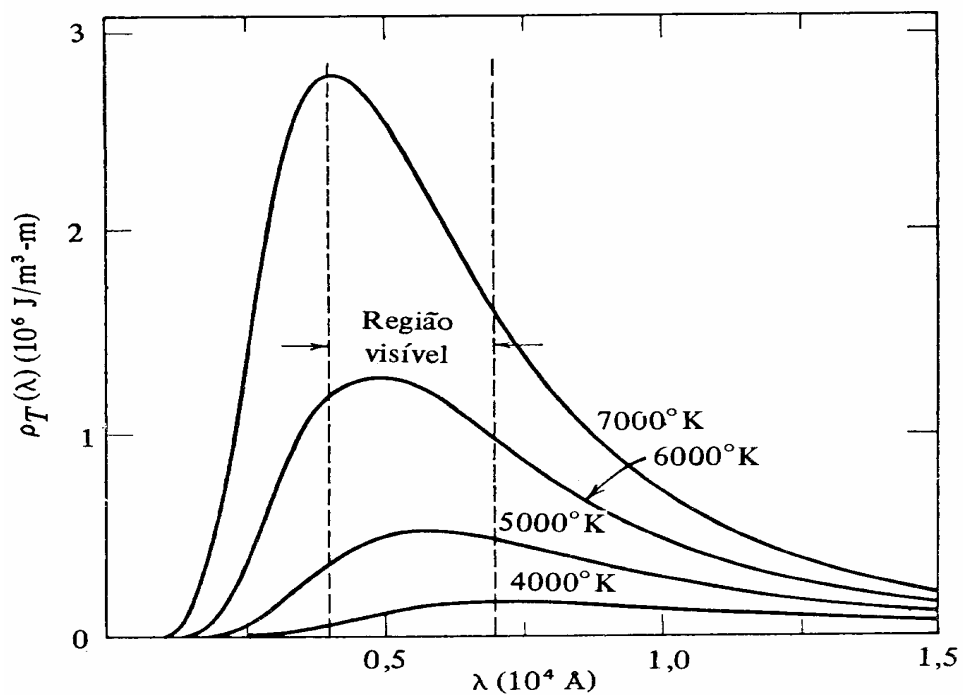


Fig.3.3- Densidade de energia da radiação de corpo negro a várias temperaturas em função do comprimento de onda.^[29]

Uma das propriedades buscadas nos filmes finos de SnO₂ puro ou dopados que recobrem substratos transparentes como o vidro e o quartzo, é uma alta taxa de reflexão de radiação na região do infravermelho além de uma elevada taxa de transmissão da luz visível. A partir disso surge a definição de janela seletiva, ou janela inteligente, ou ainda espelho de calor. Como o próprio nome sugere, os substratos cobertos por esses filmes finos agem como bloqueadores de radiação de calor, refletindo essas frequências e absorvendo a radiação de energia mais alta que a energia de *gap* do material, ou seja, a radiação ultravioleta deixando passar somente o espectro visível. Dois exemplos de janelas seletivas ideais são mostrados na figura 3.4, uma das janelas bloqueia a transmissão da radiação infravermelha enquanto a outra impede que a radiação térmica seja transmitida.

Além da construção das janelas seletivas, existem novos dispositivos eletrocromáticos^[30] que utilizam a boa condutividade característica dos filmes finos para criar espelhos de reflexão variável, mostradores de informação (*displays*) e janelas que proporcionam o controle da iluminação em ambientes de forma dinâmica, as chamados janelas inteligentes.

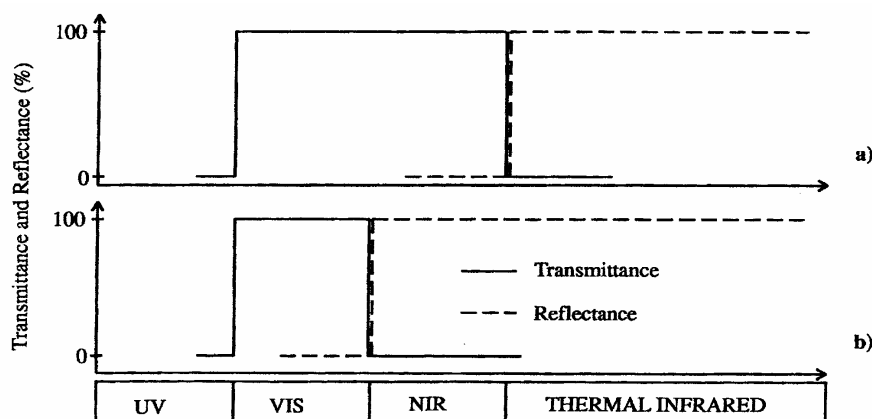


Fig.3.4- Propriedades ópticas ideais de uma janela. a) Para proporcionar isolamento térmica b) Para diminuir a entrada de radiação solar infravermelha^[6].

3.2- REFLEXÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Como acontece na maioria dos materiais semicondutores puros ou pouco dopados, a densidade de cargas livres no SnO₂ é pequena quando comparada à densidade de elétrons livres encontrada nos metais. Isso faz com que a frequência de oscilação de plasma, dada pela equação (3.1), do semicondutor esteja na região do infravermelho próximo (10⁻¹– 10⁻³ eV).

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (3.1)$$

Onde m é a massa do portador de carga do plasma e n é a densidade de cargas livres.

Essa é a frequência a partir da qual as vibrações da rede (fônons) irão interagir com a radiação eletromagnética. Uma maneira de se explicar essa interação e seus efeitos é através do estudo do comportamento da função dielétrica. Esta abordagem pode ser feita a partir da teoria do campo local e da polarizabilidade do material, onde encontramos a relação de *Clausius-Mossotti*^[31].

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3V} \alpha \quad (3.2)$$

Que relaciona as teorias microscópica e macroscópica do eletromagnetismo a partir dos parâmetros de α e ε respectivamente. A polarizabilidade total α é escrita como a soma das polarizabilidades atômica e de deslocamento^[31];

$$\alpha = (\alpha^+ + \alpha^-) + \frac{e^2}{M(\omega_R^2 - \omega^2)} \quad (3.3)$$

A polarizabilidade atômica é independente da frequência para energias inferiores a aproximadamente 10 eV, enquanto a polarizabilidade de deslocamento tem uma frequência de ressonância comparável às frequências de vibração da rede (região do infravermelho).

Substituindo (3.2) em (3.3), chegamos a:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3\nu} \left[(\alpha^+ + \alpha^-) + \frac{e^2}{M(\omega_R^2 - \omega^2)} \right] \quad (3.4)$$

Para frequências muito mais baixas que ω_p define-se a constante dielétrica estática ε_0 .

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3\nu} \left[(\alpha^+ + \alpha^-) + \frac{e^2}{M\omega_R^2} \right] \quad (3.5)$$

A constante dielétrica para frequências ópticas, muito maiores que ω_R , é escrita como:

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3\nu} (\alpha^+ + \alpha^-) \quad (3.6)$$

Assim, podemos escrever a função dielétrica como uma função de ε_∞ e ε_0 , valores que podem ser medidos experimentalmente. De acordo com as referências [11,32,33] os valores para ε_∞ são 4.1, 4 e 4.4 no sistema de unidades atômico, ou Gaussiano.

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_R^2}\right)} \left[\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right] \quad (3.7)$$

Ou então,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{\left(\frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right) - 1} \quad (3.8)$$

Onde,

$$\omega_T^2 = \omega_R^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + 2} \right)$$

Para $\mathcal{E} = \infty$ na equação (3.8), temos $\omega^2 = \omega_T^2$, que identifica ω_T como a frequência de modo óptico transverso, para comprimentos de onda longos ($\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$). A frequência de modo óptico longitudinal ω_L é determinada pela condição $\mathcal{E} = 0$.

A figura (3.4) apresenta o comportamento de \mathcal{E} em função de ω . Note que na região entre ω_T e ω_L o valor de \mathcal{E} é negativo e isso; de acordo com a relação de dispersão 2.24; implica em um valor imaginário para \mathbf{k} , ou seja, a intensidade da onda incidente decai exponencialmente no interior do material. Portanto, não há propagação de radiação entre os modos óptico longitudinal e transverso.

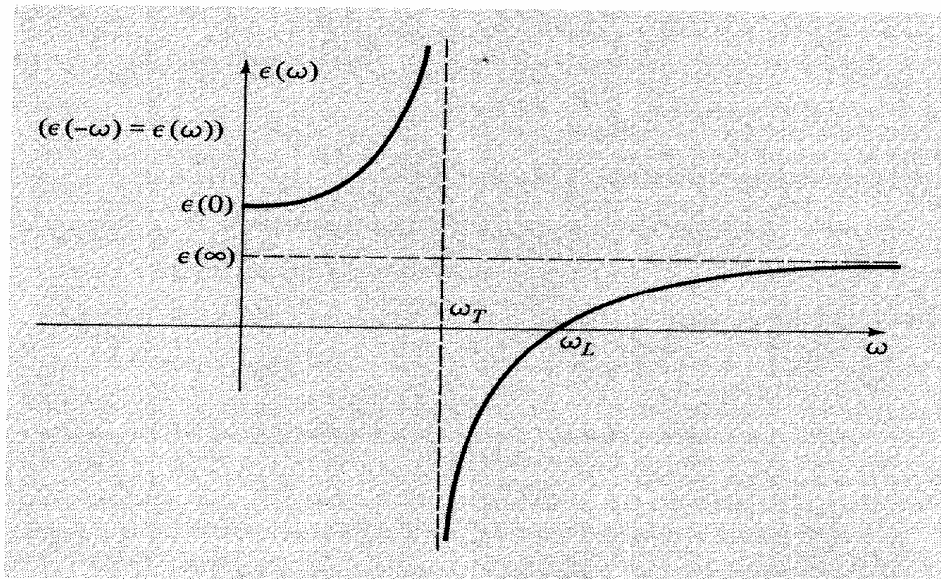


Fig. 3.5- Observa-se a região onde ϵ é negativo, entre o pólo e o zero da equação (3.8)^[31]

Na região onde a constante dielétrica é um número real, considerando um sistema ar/semicondutor, a reflectividade do material é dada por:^[31,34]

$$R = \left(\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right)^2 \quad (3.9)$$

Assim, quando $\omega \rightarrow \omega_T$ ou $\omega \rightarrow \omega_L$, a refletividade se aproxima da unidade, exigindo que toda radiação incidente seja completamente refletida nos modos óptico longitudinal e transversal (LO e TO).

A relação de dispersão é apresentada sob forma gráfica na figura 3.5, onde se pode observar o intervalo de frequências proibido para a propagação de radiação. Na tabela 3.6, são apresentados alguns dos comprimentos de onda referentes às frequências de LO e TO para o SnO_2 ^[6].

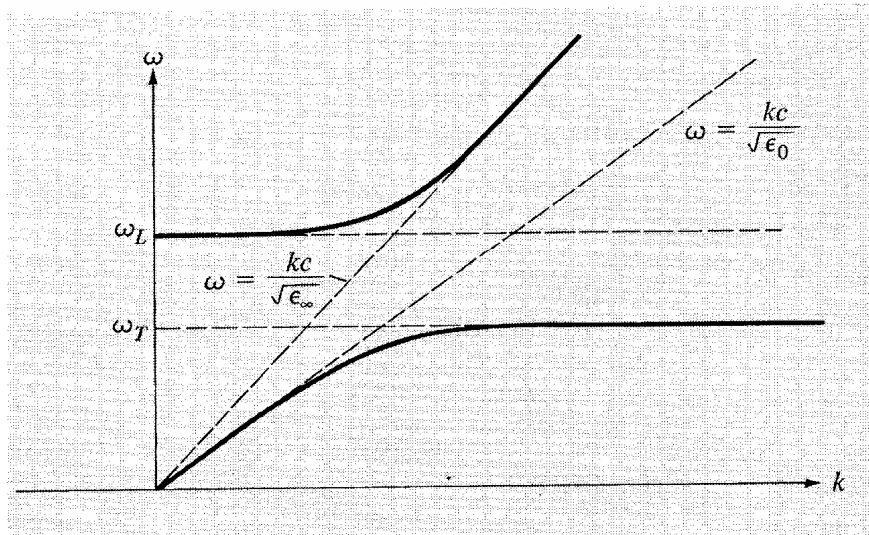


Fig. 3.6- Solução para a relação de dispersão. Nas regiões lineares um modo é claramente tipo fóton e outro é tipo fônon óptico. Na região curvada, ambos os modos têm a natureza mista e referidos como região de polaritons.^[31]

Optical mode	Phonon wavenumber (cm ⁻¹)	Phonon wavelength (μm)
vTO	243	41.1
vLO	275	36.3
vTO	292	34.2
vLO	364	27.5
vTO	474	21.1
vTO	614	16.3
vLO	700	14.3
vLO	767	13.0
vLO	1100	9.1

Fig. 3.7- Frequências de fônon de modos longitudinal e transversal ópticos, esperadas para os filmes finos de SnO₂^[6]

Capítulo 4

4.1- EXPERIMENTO

Para a realização das medidas de caracterização das amostras que estudamos foi utilizado um espectrômetro de fabricação própria do Laboratório de Propriedades Óticas do Instituto de Física da UFBA. Este equipamento utiliza uma lâmpada de halogênio como fonte de luz. A lâmpada está montada no foco de um espelho côncavo, que projeta a imagem do filamento no conjunto fenda-lente convergente de um colimador, gerando um feixe paralelo. O feixe policromático é enviado ao monocromador, composto de uma rede de difração, uma lente convergente e um segundo conjunto colimador, cuja fenda de entrada serve de fenda de seleção. A luz monocromática que emerge do colimador é entrecortada por um modulador mecânico do tipo *chopper* (SR540 da Stanford), com uma frequência que pode ser variada segundo a necessidade. Esta frequência é regulada e estabilizada por um sistema de controle ativo e retroalimentado. O uso de luz modulada tem como objetivo eliminar o ruído externo, aumentando a seletividade do sistema de detecção. A posição angular da rede está relacionada com o comprimento de onda selecionado, esta posição é determinada por um motor de passo e controlada pelo programa de aquisição de dados e controle, assim de maneira simultânea e ao

final de cada passo de avanço da mecânica, a informação fornecida pelos sensores de luz e amplificada por um amplificador síncrono (*lock-in* (SR530 da Stanford)) é adquirida e estocada por um computador pessoal PC.

Esse equipamento, com geometria e modos de operação flexíveis e adaptáveis nos fornece um feixe de luz monocromático, com comprimentos de onda que podem ser varridos continuamente entre limites, predeterminados e variáveis (L1 e L2) entre 300 e 1800 nm. Assim, podemos posicionar espacialmente as amostras e os sensores de diferentes maneiras para efetuar as medidas desejadas. Nesse trabalho foram realizadas medidas de reflexão e transmissão e de fotocondutividade. Contudo, o equipamento também pode se destinar a medidas de fotoacústica. A escolha de trabalhar com medidas de transmissão e reflexão se deve ao fato das amostras de SnO₂ serem transparentes, permitindo esse tipo de técnica.

As configurações para as medidas de Reflexão e Transmissão e também de Fotocondutividade são mostradas nas figuras (4.1) e (4.2), respectivamente.

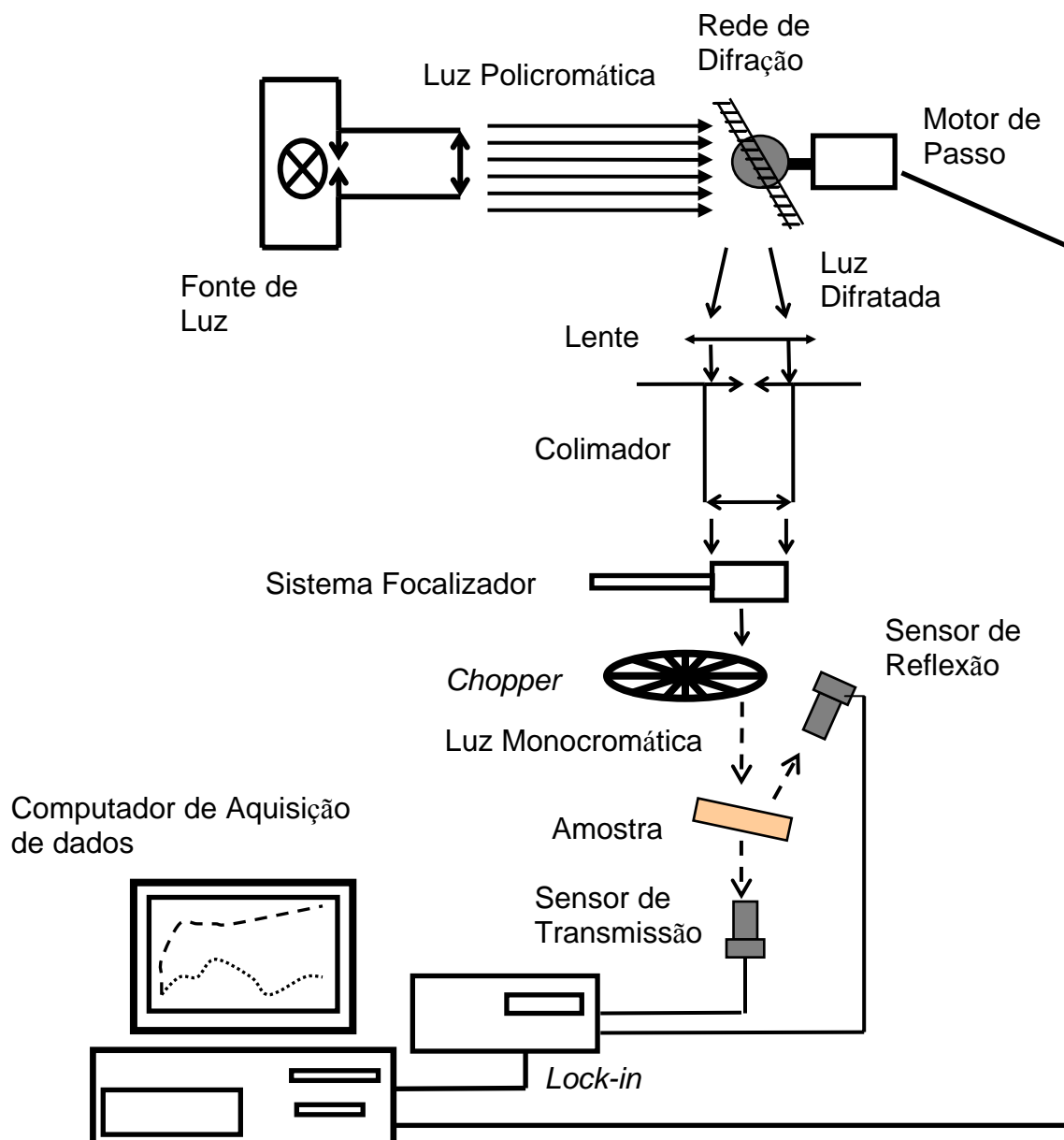


Fig. 4.1- Configuração experimental para medidas simultâneas de Reflexão e Transmissão.

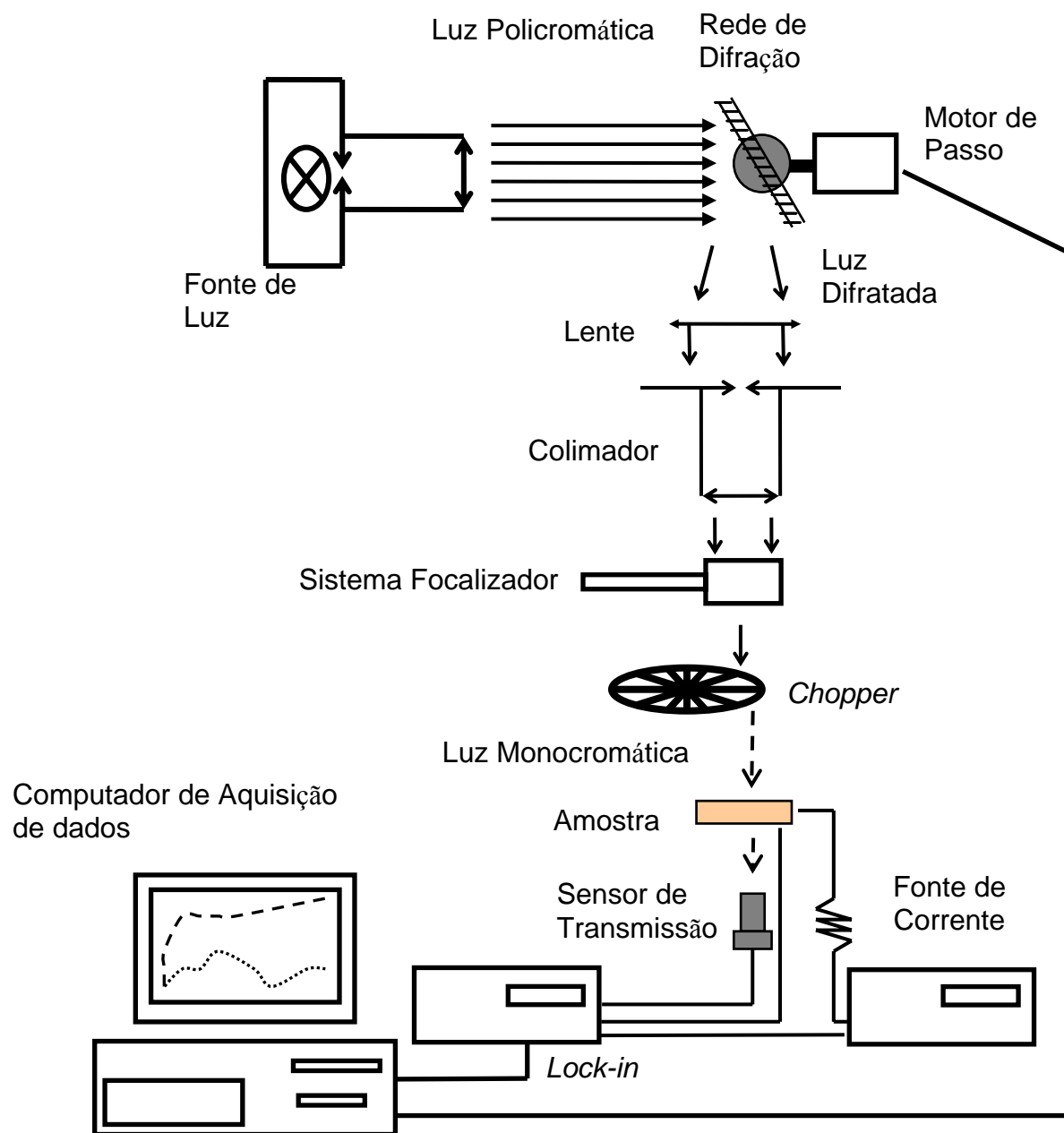


Fig. 4.2- Configuração montada para a medida de fotocondutividade.

4.2- MEDIDAS DE REFLEXÃO E TRANSMISSÃO

De acordo com a Fig. 4.1, os dados de intensidade de luz transmitida e refletida pela amostra são enviados simultaneamente pelo sistema de aquisição ao computador, onde os valores de intensidade são coletados em função do número de passos do motor que controla a posição da grade de difração.

Como o nosso objetivo é obter um conjunto de informações que forneça as intensidades de luz refletida e transmitida pela amostra, em função do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, faz-se necessário efetuar algumas calibrações no sistema de aquisição.

Primeiramente, temos que determinar o espectro de emissão da lâmpada, cuja intensidade varia para cada comprimento de onda. O chamado *Espectro da Lâmpada* será usado no processo de normalização dos dados de intensidade de reflexão e transmissão, servindo também para as medidas de fotocondutividade. Assumiremos esse espectro como padrão, a partir do qual todas as nossas medidas estarão referenciadas. Esse espectro é determinado tomando-se a incidência direta da luz emitida sobre o sensor, para o caso da transmissão, e tomando o espectro de reflexão de um espelho plano, posicionada no mesmo local que as amostras.

Com a utilização de uma lâmina de vidro limpa semelhante às utilizadas como substrato para deposição das amostras, colocada no suporte na mesma posição onde estarão as amostras tomaremos os espectros de transmissão e de reflexão do vidro como os parâmetros superior e inferior, respectivamente, para os valores de transmissão e reflexão fornecidos pelas amostras. Isso é, ao espectro de reflexão fornecido pela amostra, deverá ser subtraído o valor do espectro de reflexão fornecido pela lâmina de vidro e então dividido pelo espectro do espelho, para assim, determinarmos a fração de radiação que efetivamente é refletida pelo filme fino. De outra forma,

os espectros de transmissão das amostras deverão ser divididos pelo valor do espectro de transmissão da lâmina. O resultado dessa divisão deverá ser dividido agora, pelo valor do espectro obtido com a luz incidindo diretamente sobre o sensor de transmissão, que é o valor total da radiação fornecido pela lâmpada. Finalmente esse resultado é efetivamente a razão transmitida através da amostra.

Para conhecermos a relação entre o número de passos efetuados pelo motor que gira a grade de difração, e a frequência da luz monocromática que chega a amostra, calibramos o equipamento com filtros de interferência com comprimentos de onda conhecidos. O sinal elétrico do sensor será praticamente nulo para os comprimentos de onda fora da banda passante do filtro. Passando progressivamente a valores maiores que zero, quando a luz incidente coincide com o comprimento de onda característico do filtro. Nesse momento surge um pico quase gaussiano, gerado pelo foto-sensor. Em nossas medidas utilizamos cinco diferentes filtros com comprimento de onda central de 435 nm, 580 nm, 694 nm, 800nm e 905 nm. Após a detecção do primeiro pico, substituímos este filtro pelo seguinte, obedecendo a ordem crescente entre eles. No final da rotina de calibração temos um espectro formado por cinco picos quase gaussianos, espaçados entre eles de um determinado numero de passos. (ver figura 4.3).

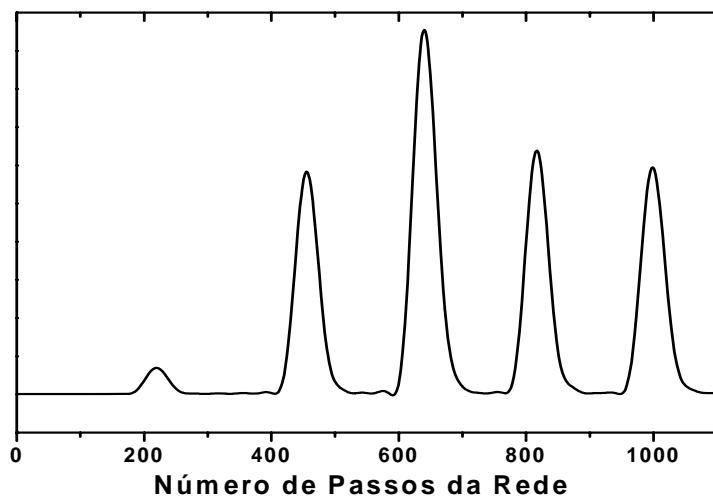


Fig.4.3- Figura de calibração da rede. Os picos são devidos aos filtros de 435, 580, 694, 800 e 905 nm.

Com os dados da posição, ou melhor, o número de passos e o comprimento de onda central do filtro, traçamos um gráfico relacionando comprimento de onda com o número de passos, para o qual obtemos uma dependência linear, podemos finalmente conhecer esta relação. Assim os resultados de nossas medidas e a consecutiva análise desses dados poderão ser feitas com o eixo das abscissas em unidades de frequência e/ou comprimento de onda e/ou energia, aplicando a relação $E=hf$.

Realizadas essas verificações, procedemos com as medidas de Reflexão e Transmissão, simultaneamente. Os resultados serão discutidos mais adiante.

4.3- MEDIDA DE FOTOCONDUTIVIDADE

Usando a configuração experimental apresentada na Fig.4.2, tivemos por objetivo detectar simultaneamente as variações da intensidade da radiação transmitida através da amostra e a corrente elétrica que flui na amostra, em função da frequência e/ou do comprimento de onda luz incidente. O suporte com o porta-amostra e o esquema do circuito são apresentados nas Fig. 4.4 e Fig. 4.5, respectivamente.

Com o uso de pinças metálicas, manteve-se distribuída uniformemente ao longo da borda da amostra uma diferença de potencial fixa, enquanto se fez variar o comprimento de onda da luz incidente. A corrente elétrica que flui através da amostra é então aplicada à entrada de um amplificador síncrono.

O resultado dessas medidas é um estudo qualitativo do comportamento fotocondutivo dos filmes fino de SnO_2 . Nenhuma calibração específica a esta técnica, além das realizadas para as

medidas de reflexão e transmissão, foi feita, já que o objetivo era a observação da condução de corrente em função da frequência da luz incidente.

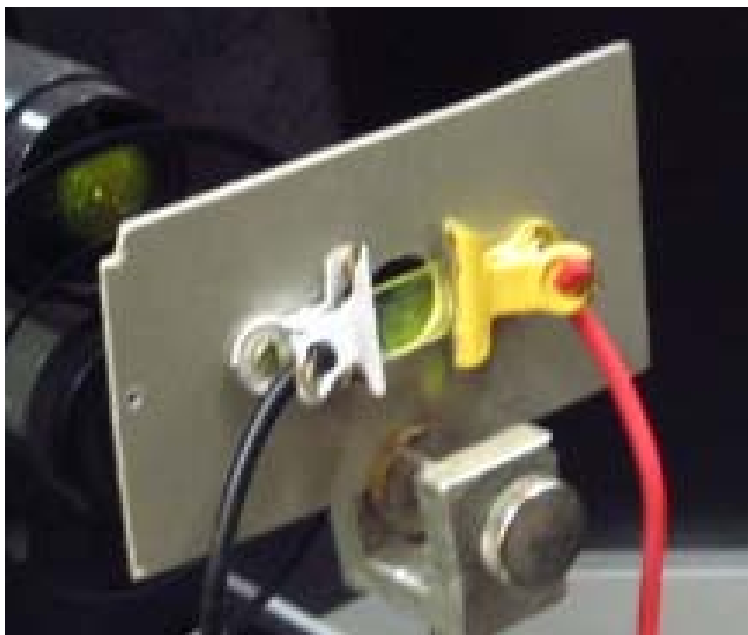


Fig. 4.4- Suporte com a amostra durante uma medida

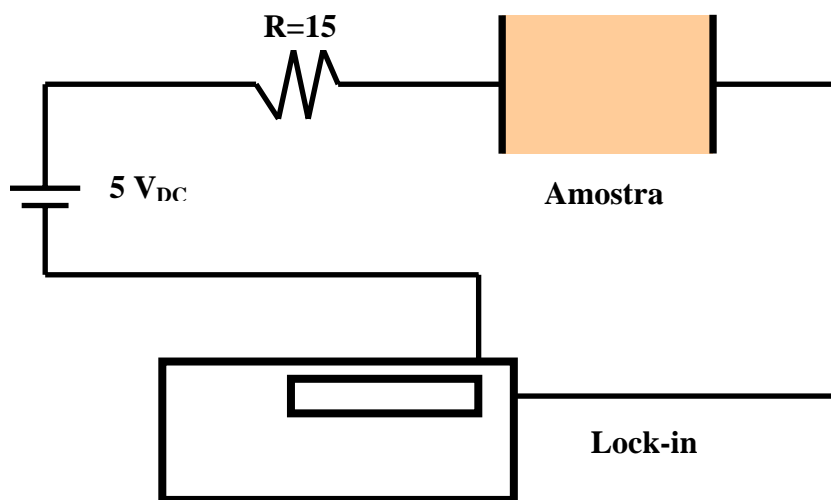


Fig. 4.5- A amostra é montada num circuito em série.

4.4- INFLUÊNCIA DO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA SOBRE AS MEDIDAS DE REFLEXÃO E A TRANSMISSÃO

Como pode ser visto na Fig. 4.1, o feixe incidente não é normal à superfície da amostra. Isso pode acarretar preocupação em relação ao cálculo dos coeficientes de reflexão e transmissão, visto que eles dependem do ângulo de incidência, de acordo com as equações de Fresnel. Faremos a seguir uma verificação da dependência dos coeficientes R e T com o ângulo de incidência.

O valor do índice de refração da amostra de SnO₂ está compreendido no intervalo entre (1.8 ≤ n ≤ 2.2), como sugerem as referências [6, 10, 35, 36, 37]. Com esses valores e uma vez conhecido o ângulo de incidência utilizado em nossas medidas θ_i = 15°, pela lei de Snell temos os respectivos ângulos de desvio do feixe, θ_t = (8°20' e 6°45'). Então, substituindo-se esses valores nas equações de Fresnel para os índices de refração e transmissão,

$$R_N = \left\{ \frac{\left(\frac{n_i}{n_2} \right) \cos \theta_i - \cos \theta_t}{\left(\frac{n_i}{n_2} \right) \cos \theta_i + \cos \theta_t} \right\}^2 \quad ; \quad R_P = \left\{ \frac{-\cos \theta_i + \left(\frac{n_i}{n_2} \right) \cos \theta_t}{\cos \theta_i + \left(\frac{n_i}{n_2} \right) \cos \theta_t} \right\}^2$$

$$T_N = \frac{4 \left(\frac{n_i}{n_2} \right) \cos \theta_i \cos \theta_t}{\left\{ \left(\frac{n_i}{n_2} \right) \cos \theta_i + \cos \theta_t \right\}^2} \quad ; \quad T_P = \frac{4 \left(\frac{n_i}{n_2} \right) \cos \theta_i \cos \theta_t}{\left\{ \cos \theta_i + \left(\frac{n_i}{n_2} \right) \cos \theta_t \right\}^2}$$

Onde os índices N e P representam as componentes da onda eletromagnética normal e paralela ao plano de incidência, visto que qualquer onda incidente pode ser decomposta em duas componentes.

Obtemos os seguintes valores para estas componentes para o ângulo usado:

$$\mathbf{R_N = 11.86 \%}, \quad \mathbf{R_P = 10.38 \%}$$

$$\mathbf{T_N = 88.14 \%}, \quad \mathbf{T_P = 89.62 \%}$$

Agora, verificaremos o quanto esses valores diferem em relação à incidência normal à superfície de separação entre os dois meios, utilizando as mesmas relações de Fresnel:

$$\mathbf{R_N = 11.11 \%}, \quad \mathbf{R_P = 11.11 \%}$$

$$\mathbf{T_N = 88.88 \%}, \quad \mathbf{T_P = 88.88 \%}$$

Assim, a diferença entre as duas situações é:

$$\mathbf{\Delta R_N = 6.72 \%}, \quad \mathbf{\Delta R_P = 6.56 \%}$$

$$\mathbf{\Delta T_N = 0.84 \%}, \quad \mathbf{\Delta T_P = 0.81 \%}$$

Esses resultados nos mostram que, em muito boa aproximação, o fato de realizarmos medidas com incidência oblíqua, não altera os resultados das medidas desses coeficientes, em especial no que diz respeito ao coeficiente de transmissão das amostras.

As figuras 4.6 e 4.7 exemplificam como variam os coeficientes de reflexão e transmissão da interface entre dois meios em função do ângulo de incidência, para uma razão entre os índices de refração de (1/1.8).

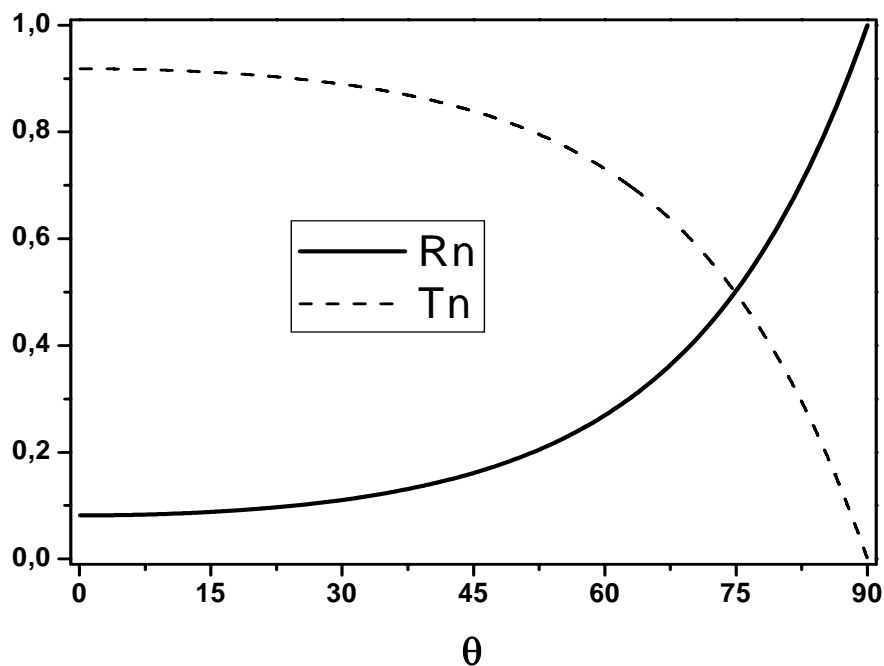


Fig.4.6. O coeficiente de reflexão R_N e o coeficiente de transmissão T_N como função do ângulo de incidência θ_i para $n_1/n_2 = 1/1,8$. O vetor E da onda incidente é normal ao plano de incidência.

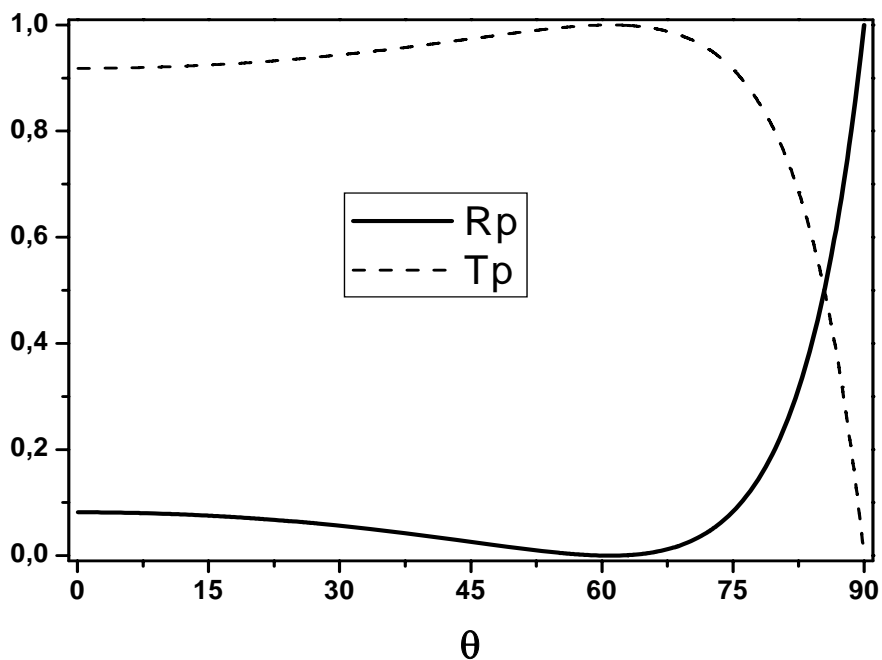


Fig.4.7. O coeficiente de reflexão R_P e o coeficiente de transmissão T_P como função do ângulo de incidência θ_i para $n_1/n_2 = 1/1,8$. O vetor E da onda incidente é paralelo ao plano de incidência.

Capítulo 05

5.1- RESULTADOS

Neste trabalho fizemos medidas de reflexão e transmissão simultâneas com quatro tipos diferentes de amostras (ver figura 5.1). Nestas medidas a luz emergente ou refletida pela superfície das amostras foi detectada por fotodiodos de silício, tendo sido feita uma varredura entre 300 e 1000 nm. Além disso, fizemos medidas de fotocondutividade ao mesmo tempo em que adquirimos os dados de transmissão.

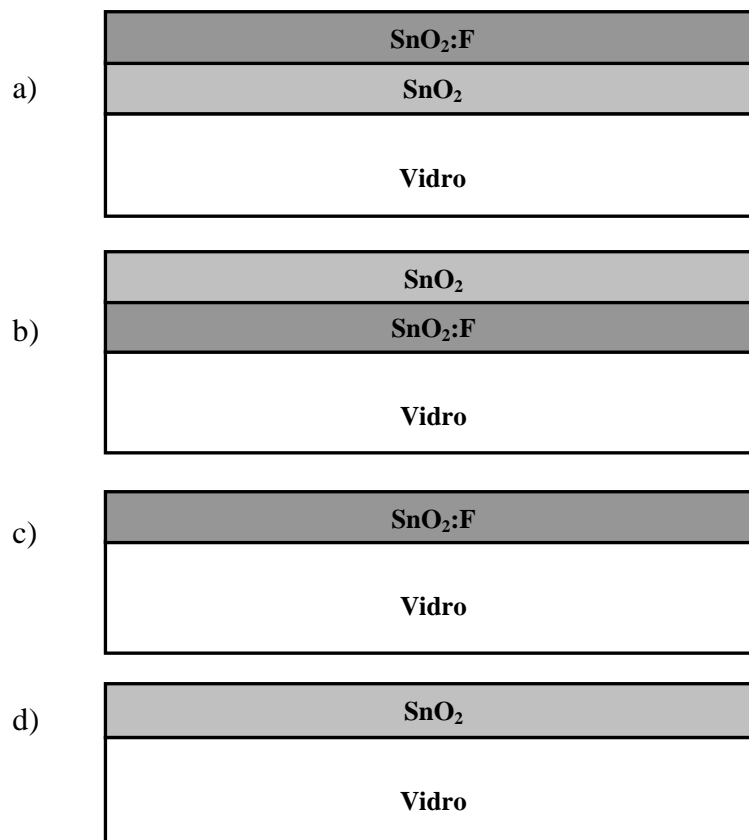


Fig. 5.1- Modelo de deposição das amostras. A espessura das camadas de TO e FTO não está proporcionalmente correta.

Inicialmente apresentaremos os espectros obtidos para estes diferentes tipos de amostras. Nesta representação os espectros de reflexão e transmissão foram obtidos a partir de medida direta dessas grandezas, normalizadas pelo espectro da lâmpada. Já os resultados para a absorção foram derivados pela equação (2.1). Os resultados obtidos estão representados nas figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5, a soma das diferentes intensidades foi normalizada e varia entre 0 e 100%.

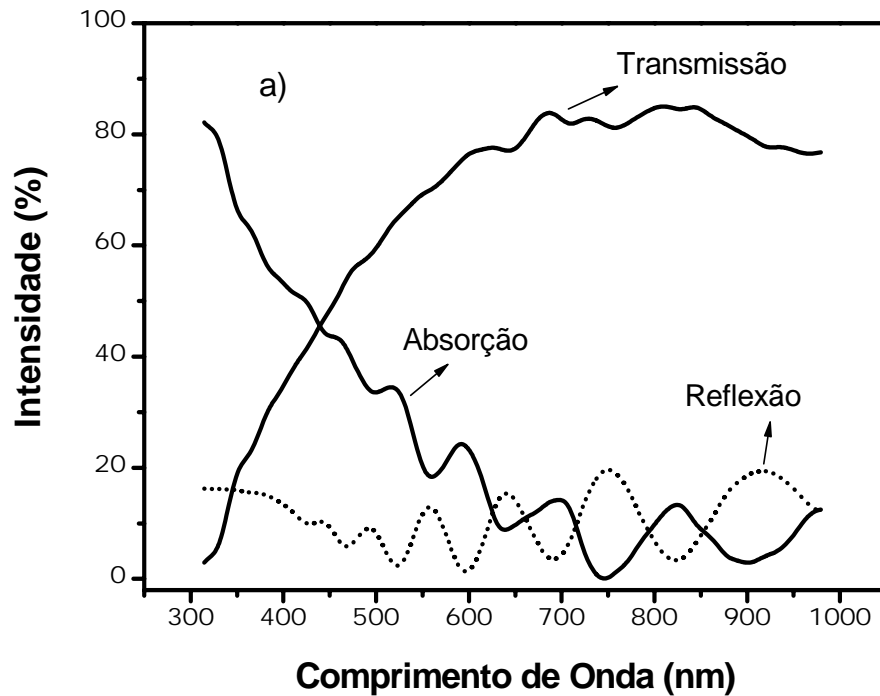


Fig. 5.2- Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra Vidro+SnO₂+SnO₂:F.

O espectro de transmissão apresenta claramente, a partir da relação $A=100-R-T$, um formato de absorção bastante bem definido para as amostras **b**, **c** e **d** (ver figuras 5.3, 5.4 e 5.5), possibilitando a observação do comprimento de onda correspondente ao limiar de absorção de luz ou *gap* de energia com precisão.

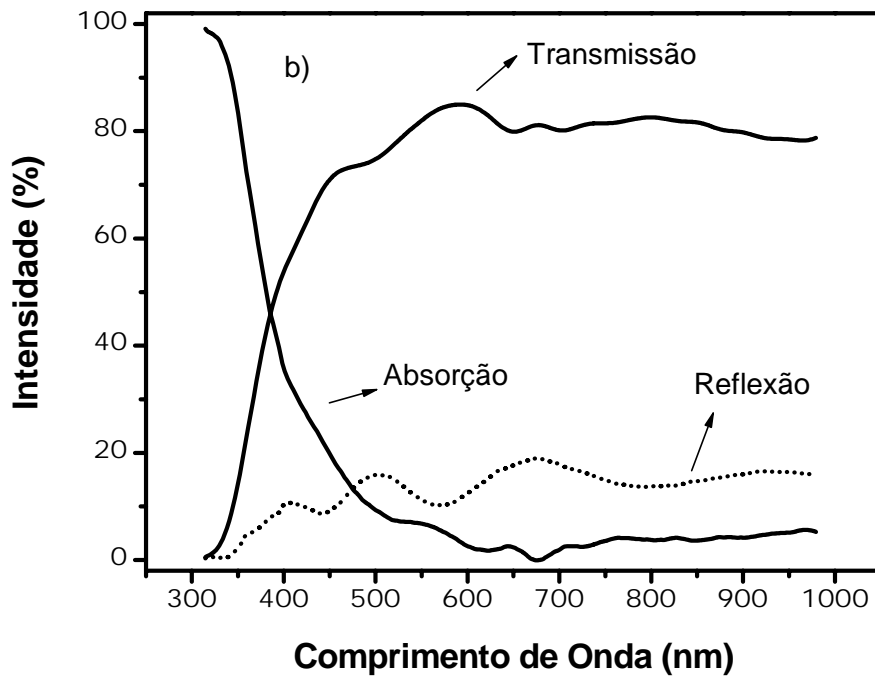


Fig. 5.3- Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra Vidro+SnO₂:F+SnO₂.

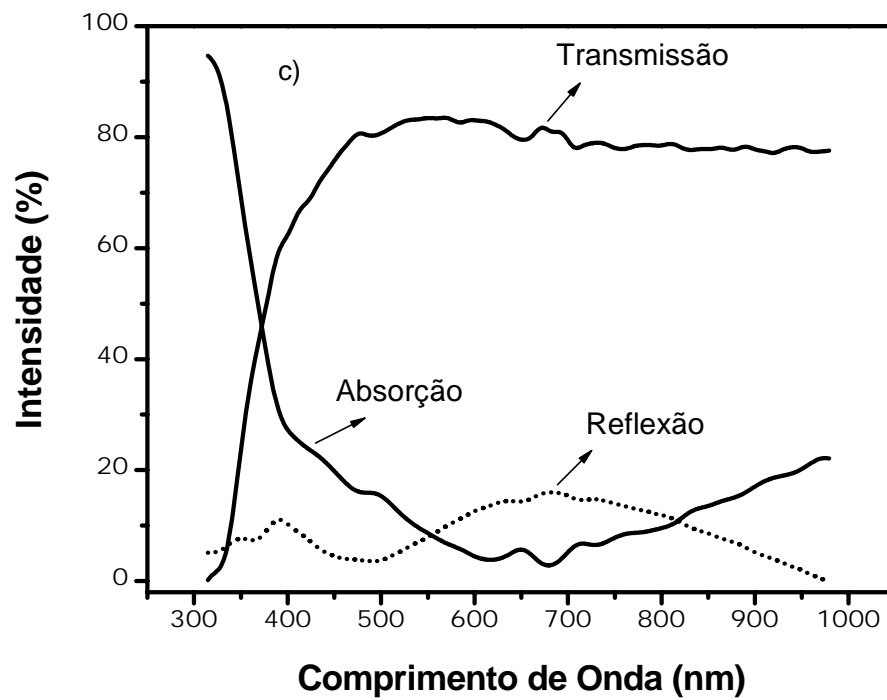


Fig. 5.4- Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra Vidro+SnO₂:F.

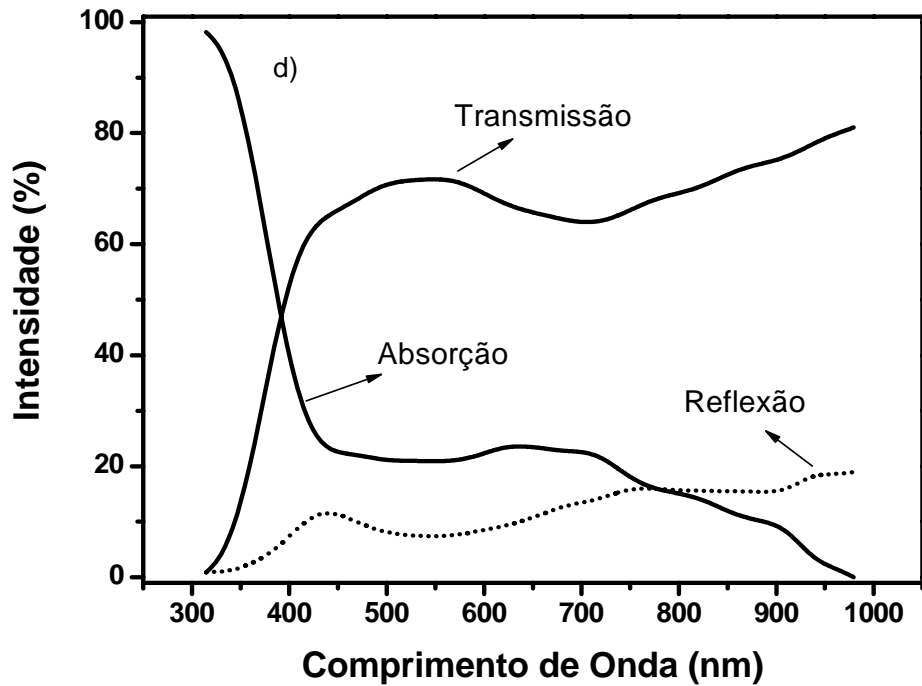


Fig. 5.5- Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra Vidro+SnO₂.

Aparentemente a amostra **a** é a mais espessa, como pode ser constatado pelas várias figuras de interferência que aparecem no espectro de reflexão. É importante observar que, diferentemente das demais amostras o espectro de transmissão da amostra **a** não apresenta um ponto de transição abrupto e bem marcado com o aumento da frequência ou diminuição do comprimento de onda da luz incidente. Esse comportamento de R e T fornece um espectro de absorção com resolução insuficiente para que se determine a energia do início de uma estrutura principal de absorção da energia, pelo material.

De acordo com a figura 5.2, surgiram estruturas de absorção bastante pronunciadas antes do *gap* do material fornecido pela literatura (aproximadamente em $\lambda=390$ nm), contudo são estruturas complexas e aparentemente estão além da capacidade de resolução do espectrômetro utilizado para realizar as medidas.

O número maior de pontos de interferência equivale a uma maior espessura para a camada depositada, visto que a interferência destrutiva máxima no espectro de reflexão acontece quando é satisfeita a condição^[38]:

$$\lambda = \frac{2n_{1,2}d}{m} \cos \theta_T \quad (5.1)$$

onde $(m = 1, 2, 3, 4\dots)$

$n_{1,2}$ é o índice de refração do SnO₂ ou SnO₂:F em relação ao ar, d é a espessura da amostra, θ_T é o ângulo entre o feixe transmitido e a normal à superfície do material e λ é o comprimento de onda incidente.

As modificações da estrutura de bandas sofrida a partir da adição de impurezas, podem ser de tal ordem que influenciem diretamente na forma do espectro de absorção do SnO₂ puro, impossibilitando a observação de um limiar bem marcado.

Nas amostras **b** e **c**, também podemos observar o surgimento de pontos que indicam o fenômeno de interferência devido às múltiplas reflexões no interior do material.

O espectro de transmissão obtido nos possibilitou, a partir da relação $A=100-R-T$, um espectro de absorção bastante bem definido para as amostras **b**, **c** e **d**. Tornando possível observar o comprimento de onda correspondente à energia de *gap*, com boa precisão. Os métodos utilizados para a determinação experimental do intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução do material semiconductor, são baseados no tratamento dos gráficos obtidos nas medidas de transmissão e reflexão. A avaliação do *gap* é o objetivo da próxima sessão.

5.2- MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DO INTERVALO (GAP) DE ENERGIA ENTRE AS BANDAS DE VALÊNCIA E DE CONDUÇÃO ELETRÔNICA DAS AMOSTRAS

Entre os resultados apreciáveis que obtemos com a realização das medidas experimentais, a determinação do *gap* do material estudado certamente se destaca em importância. A determinação experimental da energia que separa a banda de valência da banda de condução revela propriedades importantes da estrutura de banda do semicondutor e, quando comparado aos resultados teóricos, ajuda no aperfeiçoamento da teoria proposta para descrever tal material.

No Laboratório de Propriedades Ópticas a obtenção do intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução é feita através do estudo dos gráficos de absorção óptica. Para materiais semicondutores de *gap* largo, a estrutura de absorção principal se mantém bastante pronunciada, mesmo para as medidas sendo realizadas à temperatura ambiente, contudo, ainda podem ser observadas estruturas de absorção anômalas, anteriores ao *gap* óptico do material. Tais estruturas podem estar ligadas, tanto a dopagem por flúor da amostra; que causaria um preenchimento de estados no fundo da banda de condução e a conseqüente distorção dessa banda, quanto a características e defeitos (clusters, deslocamentos, compostos segregantes do flúor e presença de contaminantes como C, Na ou I no empilhamento da camada amorfa crescida por pirólise de *spray*

Utilizamos dois métodos principais para a obtenção do *gap*; o método da derivada e o método geométrico.

5.2.1- MÉTODO DA DERIVADA

Esse método consiste na avaliação dos gráficos da derivada de primeira ordem das figuras de absorção obtidas. Os pontos de pico positivo da primeira derivada revelam onde houve mudança de concavidade na curva de absorção. Esses pontos indicam que houve algum tipo de alteração abrupta, que aumentou a absorção óptica do material consideravelmente, a partir daquele ponto.

Em alguns casos para tornar as mudanças de concavidade mais visíveis e evidentes, podemos trabalhar com o quadrado do valor da intensidade de absorção (quando tratamos de semicondutores de gap direto), ou com a raiz quadrada desse valor (quando se trata de um material de gap indireto.). Isso devido ao coeficiente de absorção depender da raiz quadrada da energia, para transições diretas e com o quadrado da energia para transições indiretas^[28].

$$\alpha \propto (h\nu)^{1/2} \quad \text{para materiais de gap direto.}$$

$$\alpha \propto (h\nu)^2 \quad \text{para materiais de gap indireto.}$$

5.2.2- MÉTODO GEOMÉTRICO

Esse método consiste em tentar encontrar, geometricamente, o início da estrutura que julgamos ser onde realmente a amostra começa a absorver a radiação. Tal início é o ponto em que percebemos uma elevação súbita no gráfico da intensidade da absorção. Um aumento positivo na inclinação da curva caracteriza esse aumento de absorção. Para encontrar o ponto de mudança de inclinação, extrapolamos duas retas com coeficientes angulares correspondendo às

inclinações imediatamente antes e após a curvatura que caracteriza a absorção. Tomamos então, o ponto de interseção entre as duas retas, como sendo o início da estrutura de absorção.

As figuras 5.6, 5.7e 5.8 explicitam a obtenção dos pontos onde as estruturas de absorção começam a se formar e como os métodos, geométrico e da derivada fornecem essas informações. As tabelas 5.1 e 5.2 reúnem algumas informações relevantes sobre as amostras estudadas e sobre resultados encontrados na literatura, como a espessura da amostra, forma de deposição e tipo de dopagem, os valores da energia onde surgem as primeiras estruturas de absorção e os valores dos *gaps*.

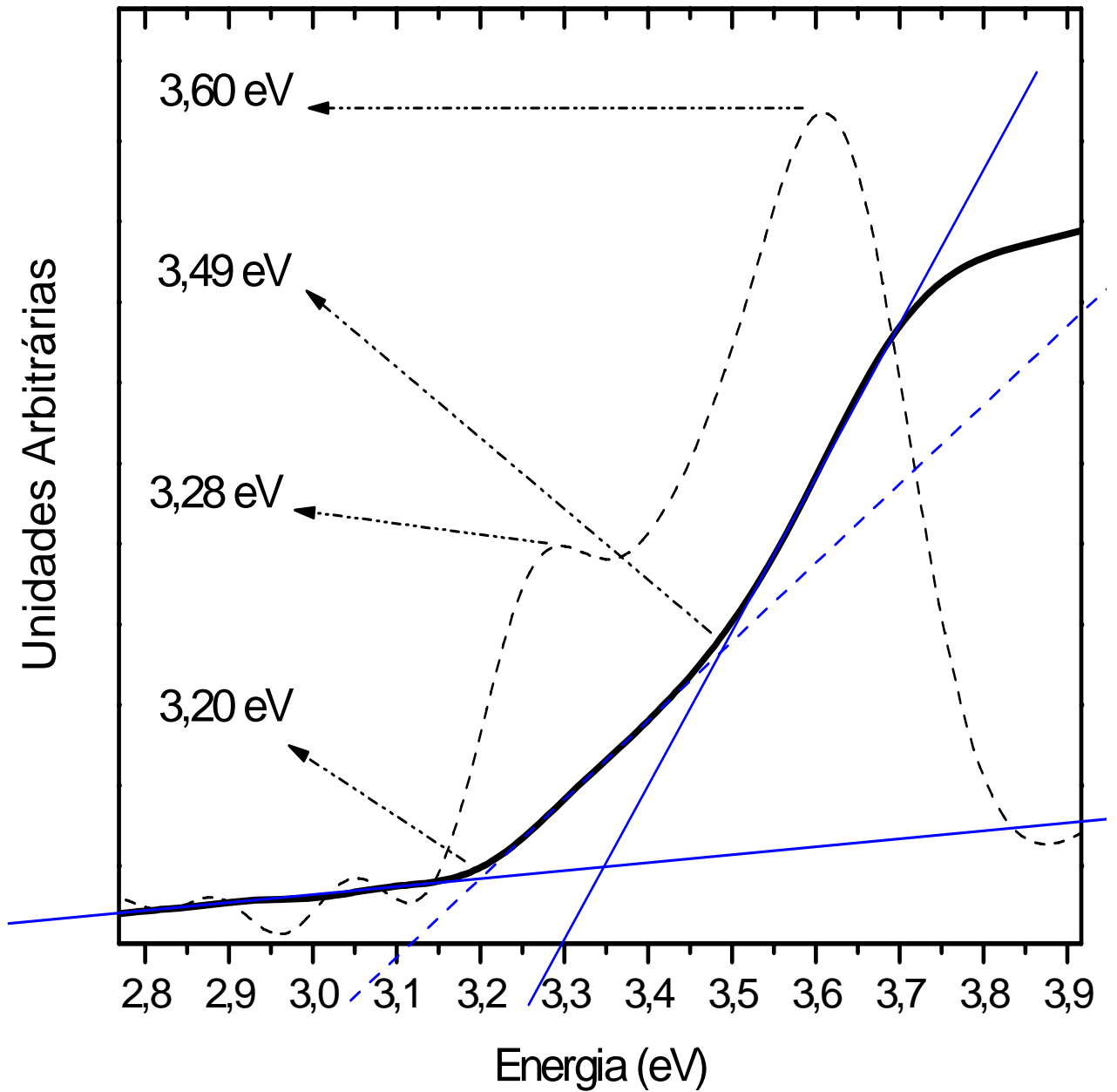


Fig. 5.6- Amostra Vidro+SnO₂:F+SnO₂.

A figura 5.6 apresenta claramente dois pontos onde pode-se observar que a inclinação da curva de intensidade de absorção sofre aumentos bastante expressivos. O exame da curva da primeira

derivada deixa esse resultado ainda mais evidenciado, quando revela dois pontos de máximo na região onde, de acordo com a literatura, deveria realmente surgir a estrutura de absorção.

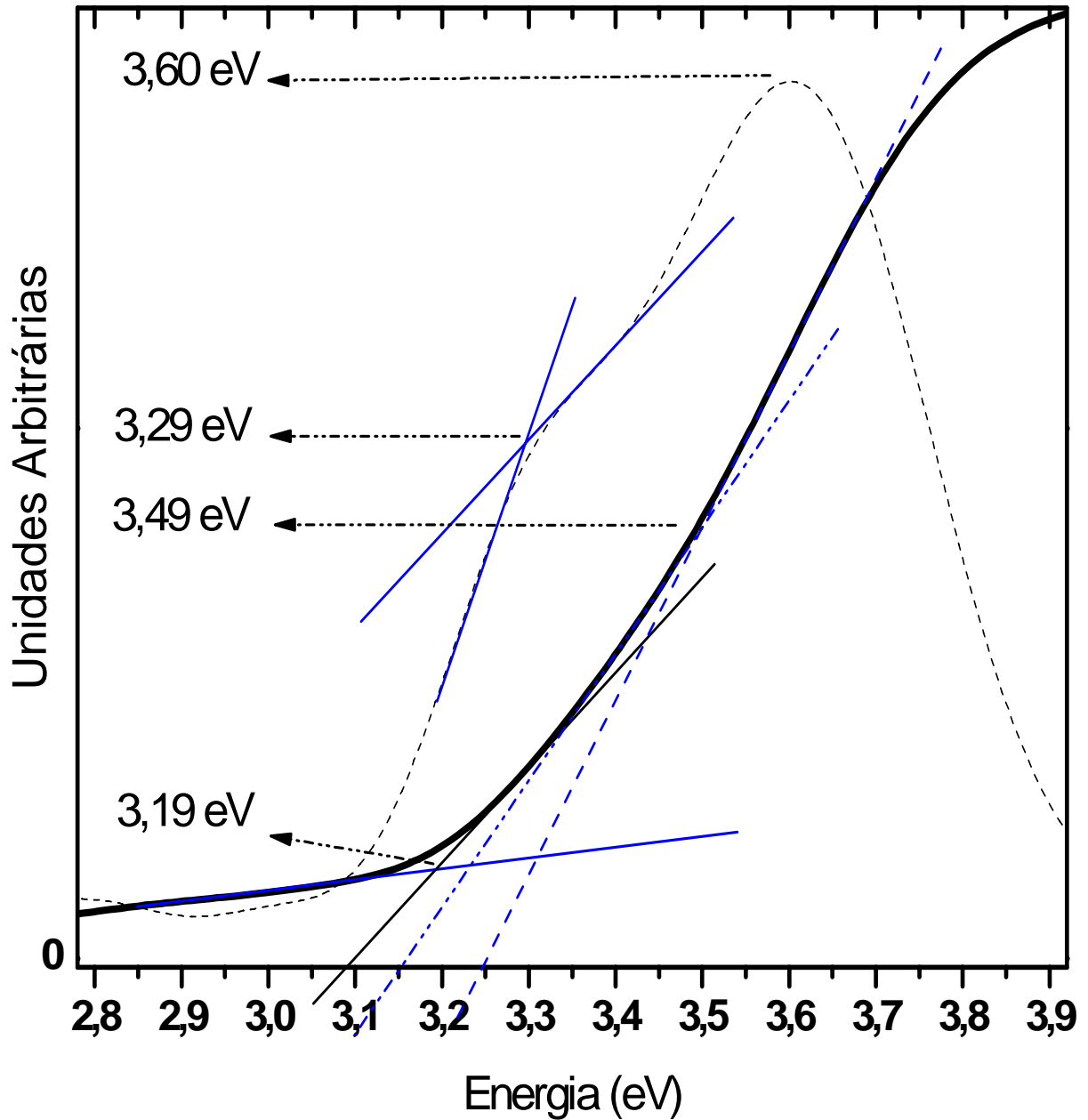


Fig. 5.7- Amostra Vidro+SnO₂:F.

Na figura 5.7 surgem as duas estruturas de absorção, como revela o método geométrico, contudo, como pode-se observar na figura da diferenciação, surge apenas um pico de máximo.

A outra estrutura fica então determinada por um ponto onde se destaca a diminuição no ritmo de crescimento da absorção a 3.29 eV.

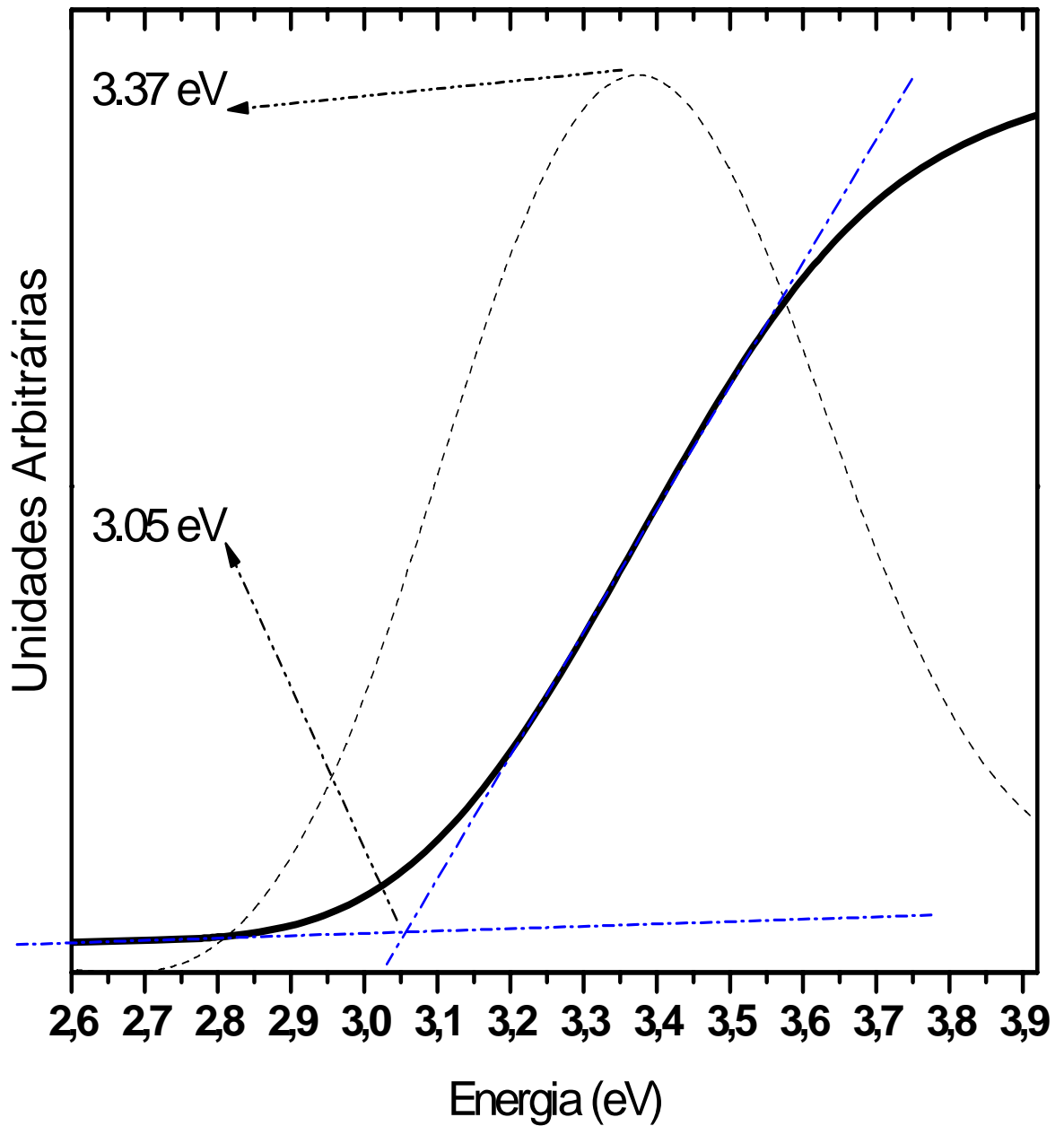


Fig. 5.8- Amostra Vidro+SnO₂.

Ambos os métodos obtêm uma estrutura de absorção para a figura 5.8. Esse caráter pode estar relacionado à não dopagem da amostra e a sua menor espessura em relação às demais amostras estudadas.

Tabela 5.1-Resultado das medidas de energia das estruturas de absorção óptica das amostras.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Espessura da Amostra	178 nm	490 nm	260 nm	1050 nm
Composição	VIDRO+FTO	VIDRO+FTO+TO	VIDRO+TO	VIDRO+TO+FTO
Gap 1ª Estr. Geométrico	3.19 eV	3.20 eV	3.05	Não observado
Gap 1ª Estr. Derivada	3.29 eV	3.28 eV	3.37 eV	Não observado
Gap 2ª Estr. Geométrico	3.49 eV	3.49 eV	Não observado	Não observado
Gap 2ª Estr. Derivada	3.60 eV	3.60 eV	Não observado	Não observado

Tabela 5.2- Valores fornecidos pela literatura e outras publicações relacionadas ao tema deste trabalho.

	Espessura da Amostra (nm)	Tipo de Produção	Band gap (eV)	Band gap (nm)
SnO₂:Sb^[9]	100	Pulsed-laser	4.21	294
SnO₂:Sb^[9]	480	Pulsed-laser	4.24	292
SnO_x:Sb^[39]	-	Spray	3.85	322
SnO_x:F^[40]	-	Spray	4.35	285
SnO_x:F^[41]	-	Spray	4.07	304
SnO_x:F^[42]	-	Spray	4.21	294
SnO_x^[40]	-	Spray	3.97	312
SnO_x^[43]	-	Sputtering	3.91-4.52	317-274
SnO_x^[39]	-	Spray	3.6	344

A referência [9] fornece o espectro de transmissão que aparece no detalhe da figura 5.9. Observa-se que o comportamento é qualitativamente, bastante semelhante ao da amostra de SnO_2 . Apesar da intensidade transmitida ser maior para o filme fino dopado com antimônio, podemos verificar um bom acordo entre os dois resultados.

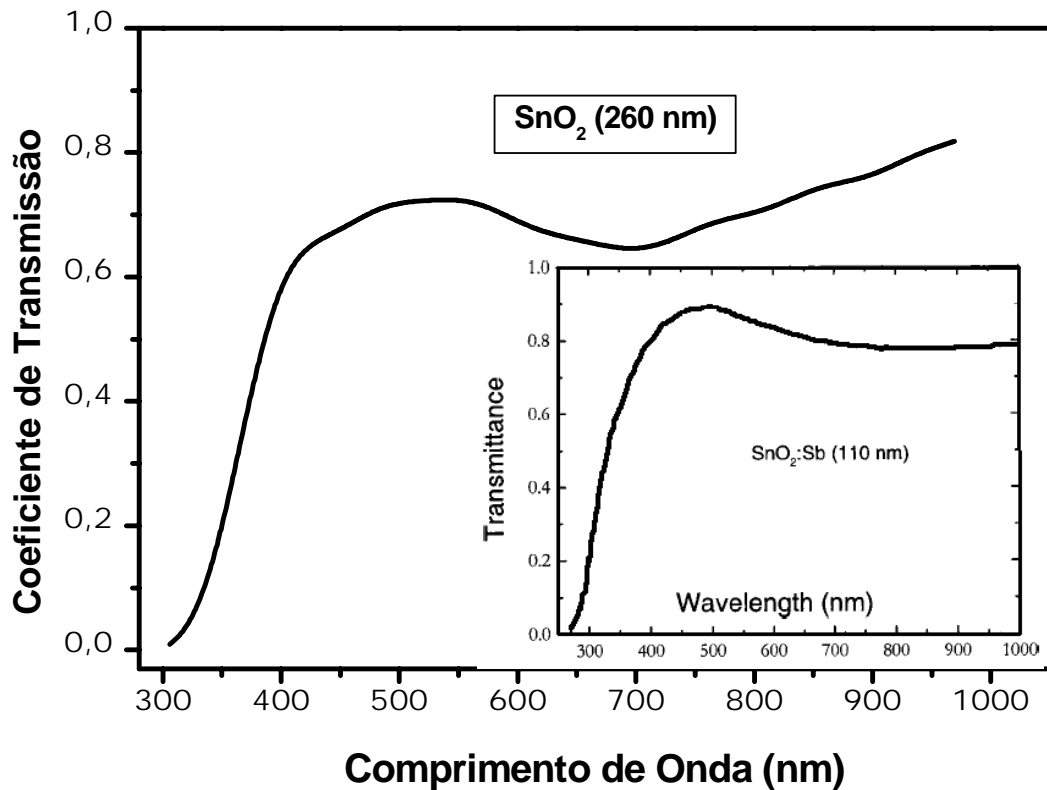


Fig. 5.9- Comparação entre a transmissão através da amostra de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ^[9].

Com os resultados das medidas das intensidades da radiação transmitida e refletida pelas amostras e o conhecimento da espessura dos filmes, podemos utilizar a equação (2.2) a fim de obtermos uma visão quantitativa do coeficiente de absorção óptica. Apesar do caráter simples da equação (2.2) que não considera as reflexões de ordem superiores a 1, o resultado fornecido por essa equação pode ser considerado bastante razoável, visto que concorda tanto qualitativamente, quanto quantitativamente, com outras medidas reportadas na literatura.

A Fig. 5.10 apresenta o resultado de (2.2) para o filme fino de SnO₂ com espessura d=260 nm.

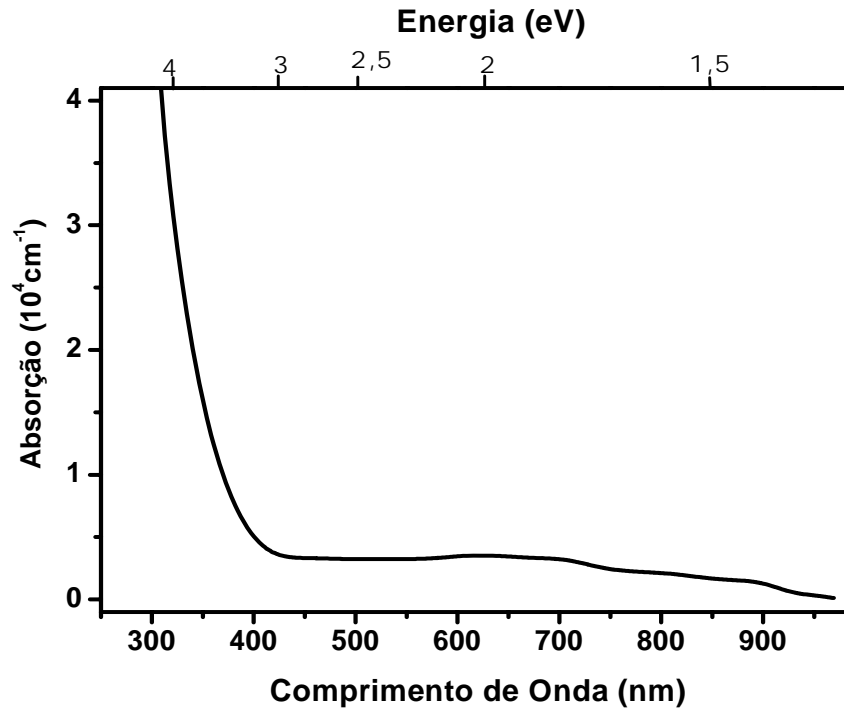


Fig. 5.10- Espectro de absorção fornecido pela equação $\alpha = (1/d) \ln[(1-R)/t]$, para $d = 260$ nm.

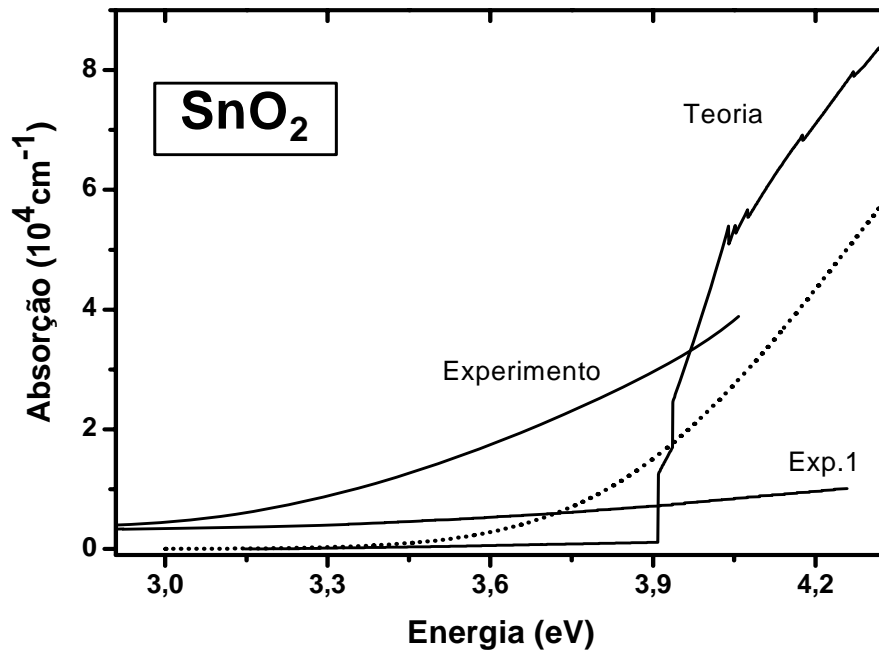


Fig. 5.11- Coeficiente de absorção teórico^[25] do SnO₂. Linha pontilhada mostra o cálculo da absorção com 0.03 de alargamento Lorentziano. Experimento: Nossos dados (eq. 2.2); Exp 1: Ref [44].

A figura 5.11 de comparação entre os coeficientes de absorção do SnO_2 , apresenta o cálculo teórico através do método *full-potential linearized augmented plane wave* (FPLAPW), o resultado da equação 2.2 para medidas feitas na amostra com $d = 260$ nm e a amostra produzida pela técnica de deposição química de vapor a 400 °C com espessura em torno de 100 nm, encontrada na referência [44].

Alguns exemplos do comportamento do SnO_2 puro e dopado com Flúor e/ou Antimônio num espectro amplo, abrangendo parte da região do infravermelho até o final do espectro visível são dados nas figuras 5.12^[45] e 5.13^[45] abaixo.

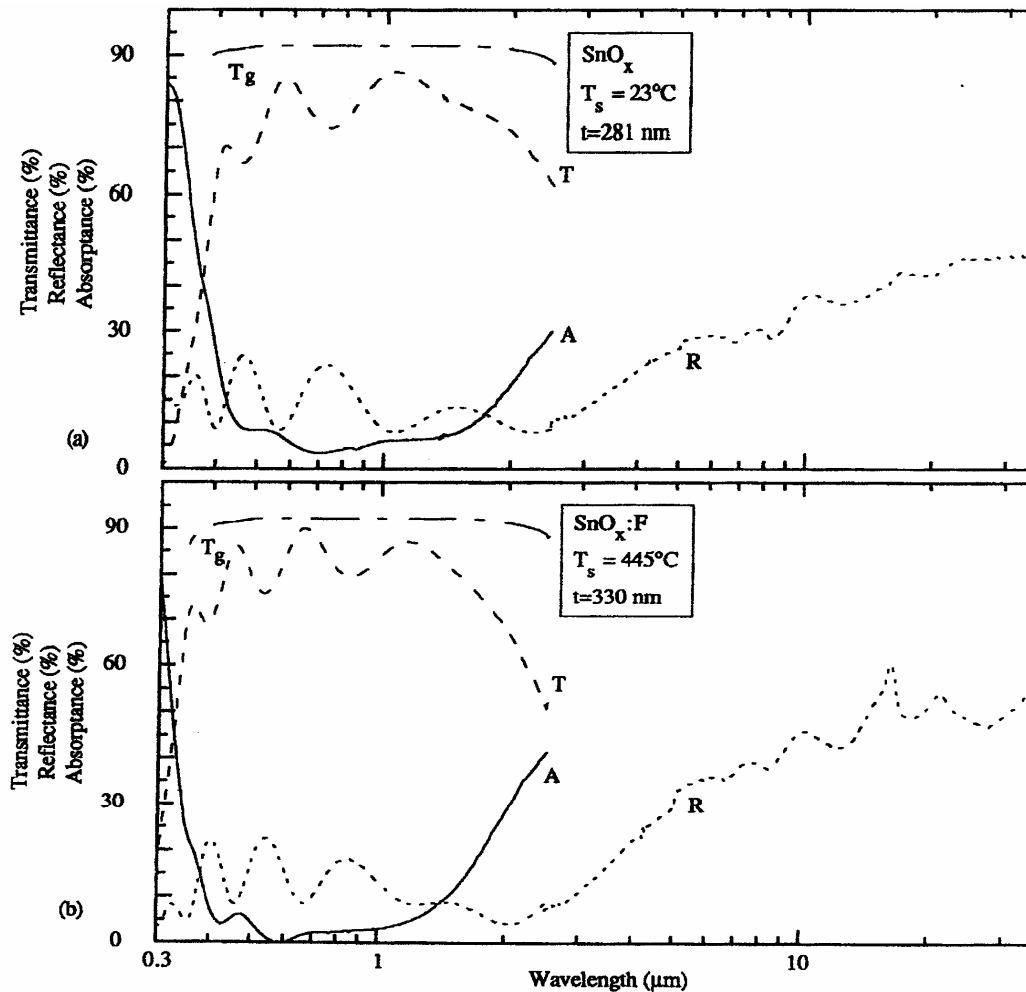


Fig. 5.12- Medidas de Reflexão e Transmissão. Nessas figuras é possível observarmos como o coeficiente R se eleva na região do infravermelho^[45].

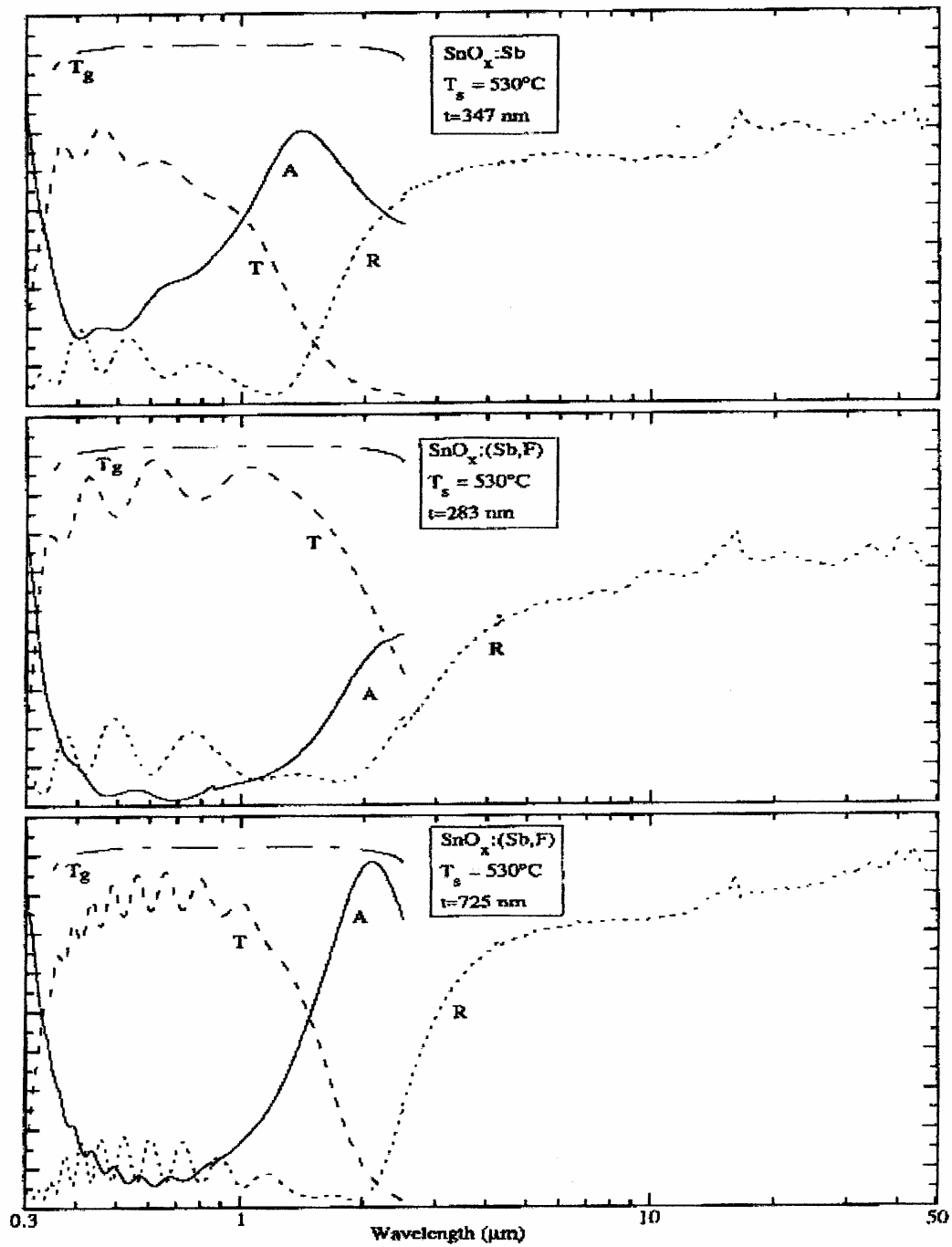


Fig. 5.13- Absorção, Reflexão e Transmissão para SnO_2 dopado com Sb e F depositados em substratos a diferentes temperaturas^[45].

Com o auxílio das equações (2.11) e (2.35) nós conseguimos relacionar o coeficiente de absorção e a condutividade elétrica do material,

$$\alpha = 4\pi \frac{\sigma}{n_1 c} \quad (5.2)$$

A figura 5.14 apresenta o resultado qualitativo da medida de fotocondutividade, concordando com a proporcionalidade apresentada na equação (5.2).

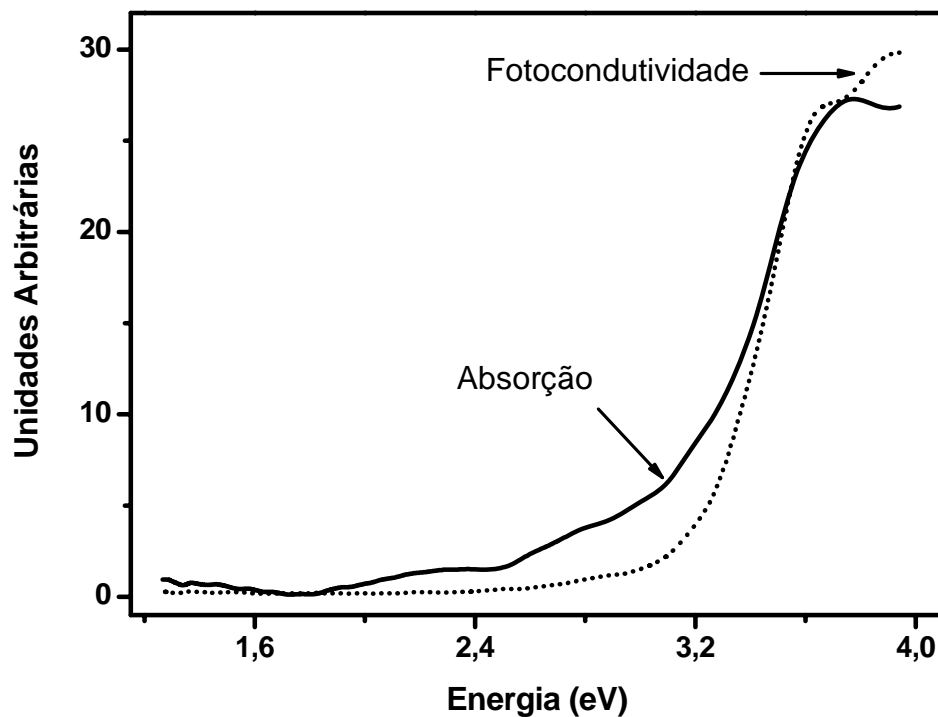


Fig. 5.14- Espectros de absorção e de fotocondutividade de amostras de SnO₂.

A medida de fotocondutividade apresenta um resultado bastante importante, que demonstra o comportamento característico de um material semiconductor, quando a ele é fornecida energia suficiente para que os elétrons que ocupam o topo da banda de valência transponham a banda proibida, alcançando a banda de condução eletrônica. O maior número de portadores de carga presentes na banda de condução, acarreta uma corrente elétrica

proporcionalmente maior quando a esse material é imposta uma diferença de potencial elétrico. Esse é o comportamento que está demonstrado na figura 5.14, devido à proporcionalidade entre as figuras de absorção óptica e da condutividade elétrica.

Capítulo 6

6.1- CONCLUSÕES

A realização das medidas simultâneas de reflexão e transmissão, até então não realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas (LaPO) do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, foram possíveis e representam um avanço de grande importância e relevância para o grupo de Física Básica e Aplicada em Materiais Semicondutores. O fato de terem sido utilizadas amostras com muito boa transparência dentro da faixa de frequências entre 3.1×10^{14} Hz e 9.7×10^{14} Hz, possibilitou que a caracterização das amostras fosse feita com sucesso. Os resultados das medidas de reflexão e transmissão demonstraram acordo satisfatório com os outros trabalhos da literatura.

Fomos capazes de encontrar a partir da análise dos dados obtidos por experimentação, o coeficiente de absorção óptica em unidades naturais (cm^{-1}), dentro da ordem de grandeza esperada para tal e em muito boa concordância com a teoria. Ressalta-se novamente que esta foi outra nova conquista dentro do conjunto das técnicas experimentais, para o nosso grupo.

As medidas de fotocondutividade evidenciaram claramente o caráter semicondutor do SnO_2 , com a proporcionalidade demonstrada entre as curvas de condutividade elétrica e absorção óptica.

6.2- PERSPECTIVAS

Quando pensamos nas possibilidades e expectativas que o desenvolvimento da nanociência e a nanotecnologia apresentam, vislumbramos um universo gigantesco de novos equipamentos, novas soluções e novos materiais, todos estruturados na escala de grandeza de apenas algumas centenas ou mesmo dezenas de átomos enfileirados. Em função dessas perspectivas, as pesquisas nessa emergente área da ciência crescem muito a cada dia. E é nesse sentido que atua o Grupo de Física Básica e Aplicada em Materiais Semicondutores do Instituto de Física da UFBA.

Além da própria estrutura interna do nosso grupo, contamos com a colaboração de outros grupos de pesquisa de diversas outras instituições, que disponibilizam interação, equipamentos e troca de informações, possibilitando o desenvolvimento de trabalhos que, como este, contou com empenho mútuo de diversos pesquisadores. Particularmente, trabalhos relacionados aos filmes finos condutores, como os de SnO_2 , ainda oferecem muito a ser pesquisado e desenvolvido e ainda mantêm abertos os campos de pesquisa relacionados às potenciais aplicações citadas anteriormente no texto.

Diante das novas possibilidades que a área da nanotecnologia apresenta e de posse das ferramentas teóricas e experimentais que possuímos, as perspectivas futuras são bastante empolgantes, tanto para o estudo e caracterização de novos materiais quanto para o desenvolvimento de dispositivos nano-estruturados.

Referências

- [1] www.Flexitec.com.br, Fotodetectores Orgânicos e Substratos Condutores Transparentes
- [2] V. Geraldo, L. V. de Andrade Scalvi, E. A. de Moraes, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Materials Research*, Vol. 6, No. 4, (2003) 451-456
- [3] D. Bélanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos, J. I. Dickson, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1398
- [4] T. Maruyama, K. Tobata, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4282
- [5] W. Luo, Z. Tan, *Journal de Physique* C5 (1989) 773
- [6] B. Stjerna, *Electrical and Optical Properties of Doped Tin Oxide Films*, Tese de Doutorado, Department of Physics, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Gotemburgo-Suécia, 1992
- [7] B. Stjerna and C. G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 57 (19) 1990
- [8] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/17f, (1975)
- [9] H. Kim and A. Piqué, *Appl. Phys. Lett.* 84, 218 (2004).
- [10] A. E. Rakhshami, Y. Makdisi, and H. A. Ramazaniyan, *J. Appl. Phys.* 83 (2), 1998
- [11] H. Haitjema, J. J. Ph. Ellich and C.J. Hoogendoorn, *Solar Energy Materials* 18, 283-297 (1989)
- [12] H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, D. A. Keszleg, *Appl. Phys. Lett.* 86, 013503 (2005)
- [13] J. Ederth, A. Hultaker, P. Heszler, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, A. van Doorn, C. van Haag, M. J. Jongerius, D. Burgard, *Smart Mater. Struct.* 11 (2002) 675-678

- [14] T. -H. Chen, Y. Liou, T. J. Wu and J. Y. Chen, Appl. Phys. Lett. Vol. 85, No. 10, September 2004.
- [15] I. Hamberg, A. Hjortsberg, and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 40 (5), 1 March 1982
- [16] Y. X. Liang, Y. J. Chen, T. H. Wang, Appl. Phys. Lett. Vol. 85, No. 4, 666-668 (2004)
- [17] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures 2nd edition 1 (Wiley, London, 1963)
- [18] J. Robertson, J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 4767-4776 (1979)
- [19] M. Fantini, I. Torriani, Thin Solid Films 138 (1986) 255
- [20] C. A. Vincent, J. Electrochem. Soc., 119, 515-518 (1972)
- [21] I. S. Mulla, H. S. Soni, V. J. Rao and A. P. B. Sinha, J. Mater. Sci., 21, 1280-1288 (1986)
- [22] C. G. Fonstad, R. H. Rediker, J. Appl. Phys., 42 (1971) 2911
- [23] E. Leja, T. Pizarkiewicz, A. Kolodziej, Thin Solid Films 67 (1980)
- [24] J. Robertson, Phys. Rev. B 30 (1984) 3520
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2
- [26] C. Persson, U. Lindefelt, J. Appl. Phys. 82 (1997) 5496.
- [27] W. Q. Hong, J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 1384-1385 (1989)
- [28] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors (Dover Publications, Inc. New York, (1971))
- [29] R. Eisberg e R. Resnick, Física Quântica (Editora Campus, (1975) 17^a Tiragem)
- [30] J. Isidorson, Lithium Intercalation in Tin Oxide Films, Tese de Doutorado, Uppsala University, 1998
- [31] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics (Thomson Learning, Inc., (1976))
- [32] B. Stjerna and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 57 (19), November 1990
- [33] A. Ferreira da Silva, I. Pepe, C. Persson, J. Souza de Almeida, C. Moysés Araújo, R. Ahuja, B. Johansson, C.Y. An, and J.H. Guo, Phys. Scripta T109, 180 (2004)
- [34] G. Burns, Solid State Physics (Academic Press, Inc., (1985))
- [35] S. Belgacem, R. Beunaceur, Revue Phys. Appl. 25 (1990) 1245

- [36] E. Shanti, V. Dutta, A. Banerjee, K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 6243
- [37] P. D. Paulson and Steven S. Hegedus, *J. Appl. Phys.* Vol. 96, No. 10 (2004) 5469
- [38] H. Moysés Nussenzveig,, *Curso de Física Básica Vol. 4* (Editora Edgard Blücher LTDA, (1998))
- [39] M. N. Islam, M. O. Hakim, *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985) 1125
- [40] E. Shanti, A. Banerjee, K. L. Chopra, *Thin Solid Films* 88 (1982) 93
- [41] A. K. Abass, M. T. Mohammed, *Phys. Stat. Sol. (a)* 100 (1987) 633
- [42] H. H. Afify, R. S. Montaz, W. A. Badawy, S. A. Nasser, *J. Mater. Sci.* 2 (1991) 40
- [43] F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso, *Nuevo Cimiento* 4 (1984) 68
- [44] K. B. Sundaram and G. K. Bhagavat, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 14 (1981) 921-5.
- [45] B. Stjerna, E. Olsson and C. G. Granqvist, *Optical and Electrical Properties of rf Sputtered Tin Oxide Films Doped with Oxygen Vacancies, F, Sb or Mo*, Paper V anexo à tese citada na referência [6]

Anexo I

DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES FINOS A PARTIR DO ESTUDO DAS REFLEXÕES MÚLTIPLAS.

Como mencionado no **Capítulo 5**, podemos tentar encontrar a espessura dos filmes finos, utilizando a expressão (5.1),

$$\lambda = \frac{2n_{1,2}d}{m} \cos \theta_T$$

Onde ($m=1,2,3,4,\dots$), λ são os comprimentos de onda onde ocorrem os pontos de interferência destrutiva máxima no espectro de reflexão; $n_{1,2}$ é o índice de refração do filme fino em relação ao ar; θ_T é o ângulo que a luz é transmitida no filme, e d é a espessura do filme que buscamos conhecer.

Para utilizarmos a expressão (5.1), precisamos atribuir valores para o índice de refração, correspondentes a cada comprimento de onda, onde se encontram os pontos de interferência destrutiva máxima. A referência [37] apresenta medidas experimentais para o índice de refração do SnO₂. Adotaremos essa referência como base para o desenvolvimento desse estudo, visto que os valores se ajustam ao mesmo intervalo de valores para o índice de refração (1.8 até 2.2), encontrados na literatura e já citados nesse texto.

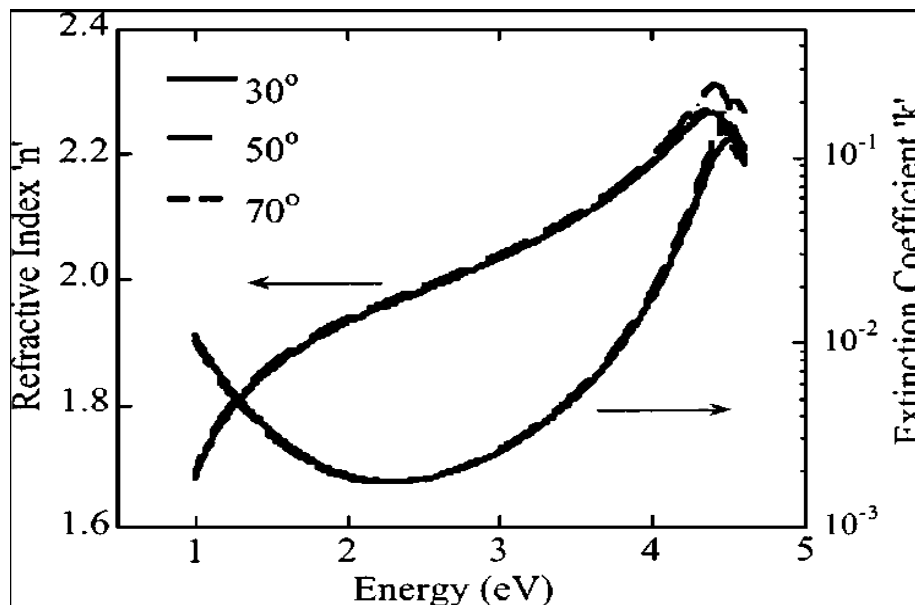


Fig. I.1 – Índice de refração e coeficiente de extinção para filmes finos polidos de SnO₂, medidos em três diferentes ângulos de incidência, no intervalo de energia entre (1.0 e 4.2 eV)^[37].

A partir do gráfico anterior, encontraremos os valores do índice de refração para cada comprimento de onda, onde se encontra um vale de interferência.

Os pontos de interferência são encontrados a partir das figuras I.2 e I.3, a seguir:

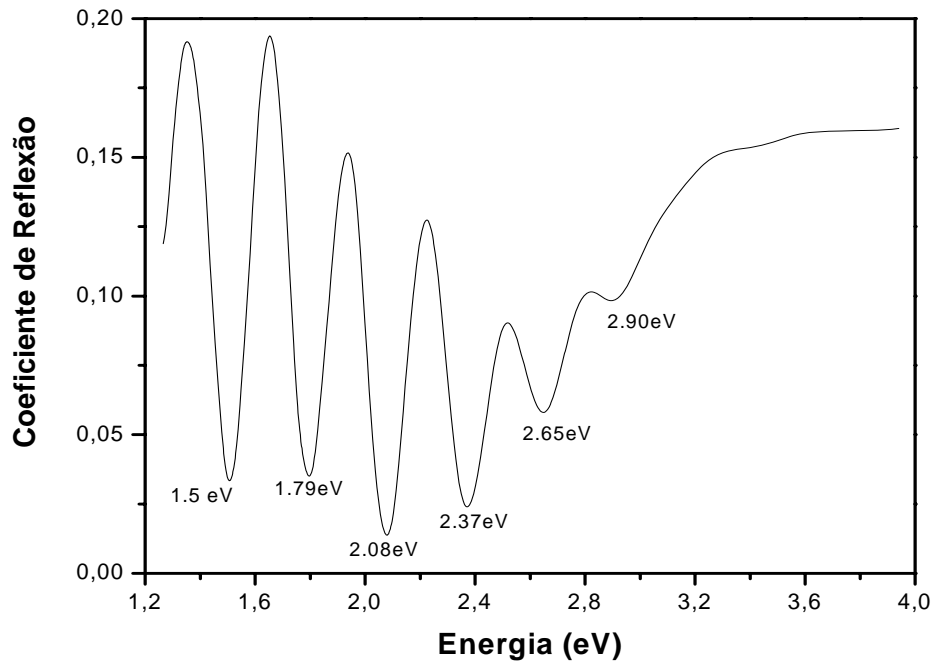


Fig. I.2 – Coeficiente de reflexão da amostra Vidro+SnO₂+SnO₂:F, especificando os pontos onde ocorre interferência destrutiva no espectro

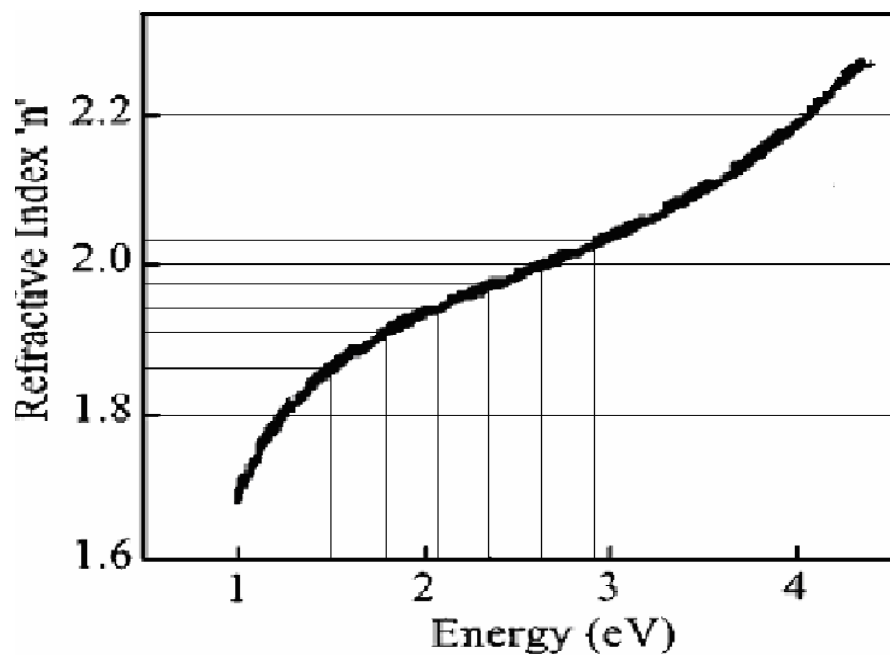


Fig. I.3 – Determinação dos valores do índice de refração para os pontos de interferência apresentados na figura I.2.

Os valores do índice de refração para cada valor de energia são apresentados na tabela abaixo:

Tabela I.1- Índice de refração em função da energia.

n	1.86	1.90	1.93	1.96	2.0	2.03
eV	1.50	1.79	2.08	2.37	2.65	2.90

Interessa-nos agora, obter a relação entre o índice de refração e o comprimento de onda correspondente a cada ponto de interferência. Então encontramos a próxima tabela:

Tabela I.2- Índice de refração em função da energia e do comprimento de onda.

n	1.86	1.90	1.93	1.96	2.0	2.03
ev	1.50	1.79	2.08	2.37	2.65	2.90
nm	824	691	597	523	468	428

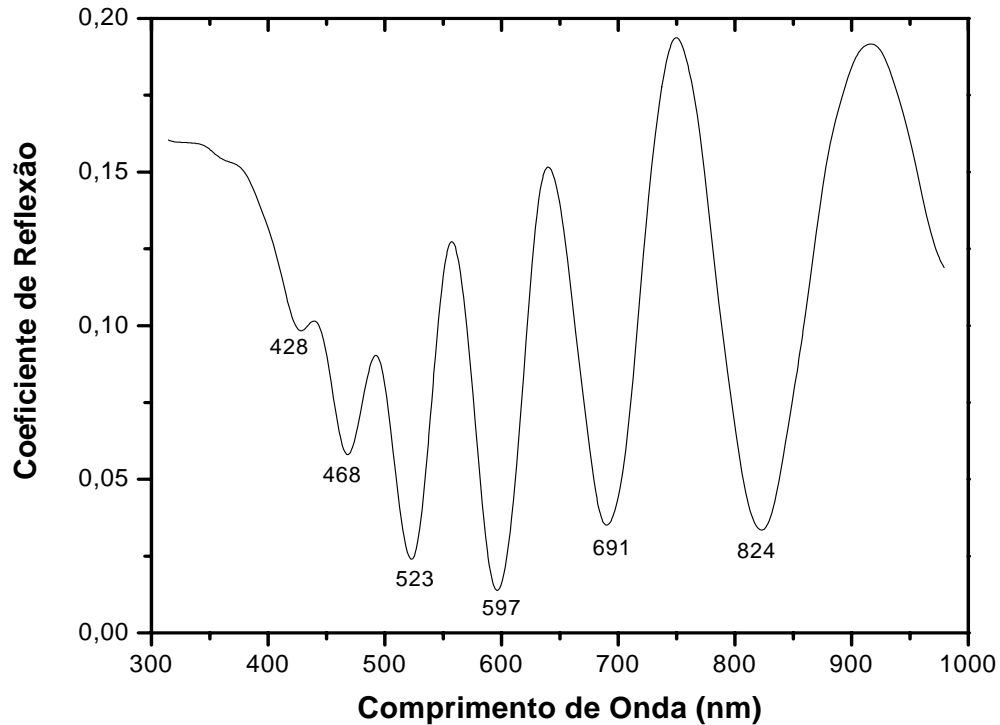


Fig. I.4 – Coeficiente de reflexão da amostra Vidro+SnO₂+SnO₂:F, especificando os pontos onde ocorre interferência destrutiva no espectro.

Conhecida a tabela I.2, podemos prosseguir com a aplicação da expressão (5.1).

Tendo sido nossas medidas, realizadas com um ângulo de transmissão $\theta_T \approx 7^\circ$, temos $\cos\theta_T = 0.993$. Portanto resta-nos conhecer os números naturais m . Para isso basta dividirmos o valor do comprimento de onda do ponto de menor energia, onde se observou interferência destrutiva, pelo valor do próximo ponto observado. Feito isso, buscamos conhecer qual divisão entre números naturais consecutivos, que se aproxime do valor da primeira divisão efetuada.

Em nosso caso, especificamente, temos:

$$\frac{1.86 \times 824}{1.9 \times 691} = 1.167 \quad \text{é igual ao valor da divisão} \quad \frac{7}{6} = 1.167$$

O termo seguinte é:

$$\frac{1.9 \times 691}{1.93 \times 597} = 1.139 \quad \text{encontra-se bem próximo ao valor de} \quad \frac{8}{7} = 1.143 .$$

Verifica-se o próximo termo:

$$\frac{1.93 \times 597}{1.96 \times 523} = 1.124 \quad \text{coincidindo muito bem com a divisão} \quad \frac{9}{8} = 1.125 .$$

Dando seqüência,

$$\frac{1.96 \times 523}{2.0 \times 468} = 1.095 \quad , \text{ está próximo do valor de} \quad \frac{10}{9} = 1.111 .$$

Finalmente, a última divisão fornece:

$$\frac{2.0 \times 468}{2.03 \times 428} = 1.077 \quad \text{que não se aproxima tão bem da divisão} \quad \frac{11}{10} = 1.100 \quad \text{quanto os}$$

números anteriores, contudo, ainda é uma aproximação aceitável.

Portanto os valores de m , correspondentes aos pontos ($\lambda = 428, 468, 523, 597, 691$ e 824), são ($m = 11, 10, 9, 8, 7$ e 6).

Finalmente podemos aplicar todos esses valores à expressão (5.1) para encontrarmos a espessura do filme.

$$d = \frac{m\lambda}{2n_{1,2} \cos\theta_T} \quad \text{Aplicando os valores encontrados, teremos:}$$

$$d = 1338.3 \text{ nm} \quad \text{para } m = 6, \lambda = 824 \text{ nm.}$$

$$d = 1281.7 \text{ nm} \quad \text{para } m = 7, \lambda = 691 \text{ nm.}$$

$$d = 1245.9 \text{ nm} \quad \text{para } m = 8, \lambda = 597 \text{ nm.}$$

$$d = 1209.1 \text{ nm} \quad \text{para } m = 9, \lambda = 523 \text{ nm.}$$

$$d = 1178.1 \text{ nm} \quad \text{para } m = 10, \lambda = 468 \text{ nm.}$$

$$d = 1167.7 \text{ nm} \quad \text{para } m = 11, \lambda = 428 \text{ nm.}$$

A partir desses resultados, podemos tomar o valor médio como ($d = 1236.8 \text{ nm}$). Esse é então o valor da espessura do filme, de acordo com a expressão (5.1), utilizadas todas as considerações anteriores, inclusive aceitando o valor do índice de refração do SnO_2 similar ao do SnO_2 dopado com flúor. Podemos finalmente comparar esse valor médio à espessura do filme, fornecida por medidas realizadas em um perfilômetro. O resultado da medida no perfilômetro foi então:

$$\text{Espessura: } d = (1050.1 \pm 91.8) \text{ nm.}$$

$$\text{Rugosidade: } (59.9 \pm 14.6) \text{ nm}$$

Comparando-se os dois resultados, observamos um acordo próximo, desde que considerados a margem de erro e a rugosidade, entre a medida de perfilometria e a proposta teórica de se determinar a espessura de um filme fino a partir da figura de interferência encontrada experimentalmente.

Anexo II

ARTIGO DESENVOLVIDO COM A CONTRIBUIÇÃO DESSE TRABALHO



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Surface Science xxx (2006) xxx–xxx

www.elsevier.com/locate/apsusc

Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂

L.S. Roman^{a,*}, R. Valaski^a, C.D. Canestraro^a, E.C.S. Magalhães^b, C. Persson^c,
R. Ahuja^d, E.F. da Silva Jr.^e, I. Pepe^b, A. Ferreira da Silva^b

^aDepartamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 81531-990 Curitiba-PR, Brazil

^bInstituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Ondina, 40210-340 Salvador-BA, Brazil

^cDepartment of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

^dDepartment of Physics, Uppsala University, S-751 21 Uppsala, Sweden

^eDepartamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901 Recife-PE, Brazil

Abstract

Tin oxide (SnO₂) is an important oxide for efficient dielectrics, catalysis, sensor devices, electrodes and transparent conducting coating oxide technologies. SnO₂ thin film is widely used in glass applications due to its low infra-red heat emissivity. In this work, the SnO₂ electronic band-edge structure and optical properties are studied employing a first-principle and fully relativistic full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method within the local density approximation (LDA). The optical band-edge absorption $\alpha(\omega)$ of intrinsic SnO₂ is investigated experimentally by transmission spectroscopy measurements and their roughness in the light of the atomic force microscopy (AFM) measurements. The sample films were prepared by spray pyrolysis deposition method onto glass substrate considering different thickness layers. We found for SnO₂ qualitatively good agreement of the calculated optical band-gap energy as well as the optical absorption with the experimental results.

© 2005 Published by Elsevier B.V.

PACS: 71.15m; 72.80Jc; 73.61Le; 78.40Fy; 7866Li

Keywords: Tin oxide; Transparent conducting thin film; SnO₂; Transparent electrodes

1. Introduction

Tin oxide (SnO₂) compounds have been recognized as very promising materials with large technological applicabilities. SnO₂ [1], in general has some applications as transparent conductors, e.g.: (i) as electrodes in solar cells covering the front surface of these devices or as electrodes in organic semiconductors based devices; (ii) flat-panel displays; (iii) electromagnetic shielding maintaining transparency; (iv) defrosting windows; (v) low emissivity windows; (vi) oven windows.

In this work, we have investigated the optical and morphological aspects of SnO₂ films deposited onto glass substrates using the spray pyrolysis technique. The morphology changes significantly after annealing, influencing the optoelectric properties. Studies on electronic band-edge structure and optical properties were performed for SnO₂ by employing a

first-principle and fully relativistic full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method within the local density approximation (LDA).

2. Experimental

The samples are prepared by spray pyrolysis technique onto glass or quartz substrates. Spray pyrolysis is based on the pyrolytic decomposition of a metallic compound dissolved in a liquid mixture when it is sprayed onto a preheated (400 °C) substrate. The samples are from Flexitec Ltda [2].

The experimental transmission and reflection spectroscopy calibrated apparatus consists of a halogen lamp used as the light source for the measurement. The light beam is diffracted by a plane diffraction gratings attached to a step motor. Both, reflection and transmission signals are acquired simultaneously, within the range of 300–980 nm with resolution of 0.602 nm per step.

The sheet resistance is determined using a four-probe method and the film thicknesses were obtained with a Perfilometer Dektak3. The Surface analysis were performed

* Corresponding author. Tel.: +55 41 3361 3275; fax: +55 41 3361 3418.

E-mail address: LSROMAN@fisica.ufpr.br (L.S. Roman).

2
63 *L.S. Roman et al. / Applied Surface Science xxx (2006) xxx–xxx*

64 using an atomic force microscopy, AFM model SPM 9500J3
65 from Shimadzu Manufacturer, scanning in dynamic mode.

3. Theoretical model and results

66
67 The experimental absorption spectrum of SnO₂ is obtained
68 from the measured transmission and reflection spectra. The
69 absorption coefficient (α) is determined by the equation

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \right] \quad (1)$$

71 where d is the thickness of the sample, T is the transmission and
72 R reflection. The spectroscopic characterization of a SnO₂ thin
73 film, 420 nm, is presented in Fig. 1. Tin oxide film presents high
74 transmittance in visible region being suitable for several appli-
75 cations where one needs good transparency and conductivity.
76 The conductivity in thin films is generally related to the
77 morphology. The surface morphology of SnO₂ films was
78 studied with atomic force microscopy using several samples
79 with different thickness. Here we present one example of the
80 SnO₂ surface morphology dependence on sheet resistance.
81 Fig. 2 presents two pictures of the same sample of TO film
82 surface: (i) as prepared with sheet resistance $R = 1.5 \text{ k}\Omega/\square$
83 and, (ii) after 1.5 h of annealing in 500 °C with sheet resistance
84 $R = 50 \Omega/\square$. It is possible to notice that there is a dependence
85 of the resistance film with the morphology microstructure. The
86 grain size increases with the annealing while the sheet resis-
87 tance decreases. The films presented uniformity and the rough-
88 ness can be seen in the gray range bar. Since the size grain
89 increases in dimension when the resistance values decrease, it
90 suggests that the charge transport is occurring predominantly
91 intra-grain in cases of lower resistance, or equivalent to greater
92 grains, and that there is a preferential charge transport inter-
93 grain in greater resistance samples, where there are more the
94 interface grains, in this kind of microstructure it is usually not
95 dominated by bulk properties but by grain walls, which either
96 act as low conductivity blockades or as high conductivity

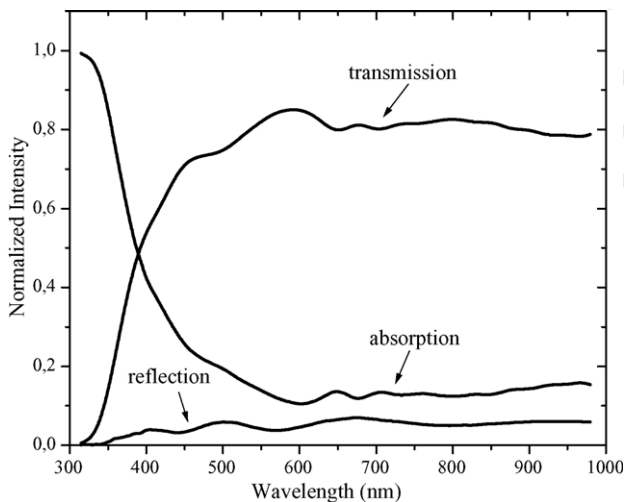


Fig. 1. The spectroscopic characterization of an annealed TO 420 nm thick film.

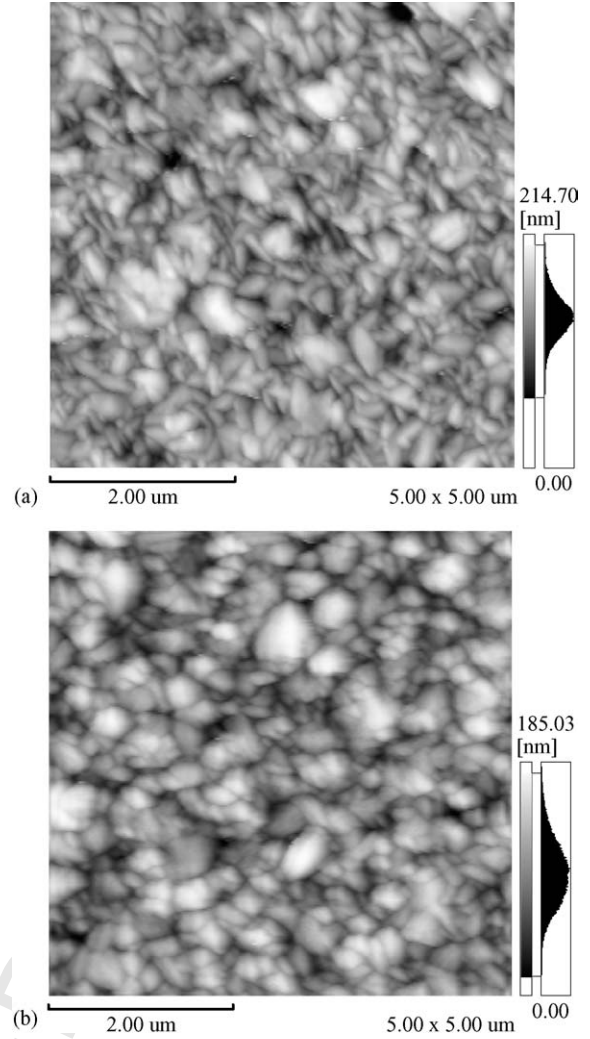


Fig. 2. AFM image taken in dynamic mode of TO film 420 nm thick: (a) as prepared and (b) after annealing in 500 °C during 1.5 h.

96 carrier accumulation regions [1]. This behavior is found for
97 all thickness samples, but the sheet resistance does not decrease
98 to 50 Ω/\square , the dependence of the sheet resistance on thickness
99 is logarithmic [1]. The annealing also improves the transmit-
100 tance. In Fig. 1, the spectrum is presented after the annealing
101 treatment.

102
103 The SnO₂ electronic band-edge structure and optical
104 properties are studied, employing a first-principle and fully
105 relativistic full-potential linearized augmented plane wave
106 method [3] within the local density approximation, improved
107 by an on-site Coulomb self-interaction potential (LDA + U^{SIC})
108 [4].

109 The imaginary part $\varepsilon_2(\omega) = \text{Im}[\varepsilon(\omega)]$ and the real part
110 $\varepsilon_1(\omega) = \text{Re}[\varepsilon(\omega)]$ of the dielectric tensor were calculated
111 directly from the electronic structure, using the joint density-
of-states and the optical matrix elements, as [4,5]

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{ij}(\omega) = & \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{k}n\sigma} \langle \mathbf{k}n\sigma | \hat{p}_j | \mathbf{k}n'\sigma \rangle \langle \mathbf{k}n'\sigma | \hat{p}_i | \mathbf{k}n\sigma \rangle \\ & \times f_{\mathbf{k}n}(1 - f_{\mathbf{k}n'}) \delta(E_{\mathbf{k}n'} - E_{\mathbf{k}n} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2)$$

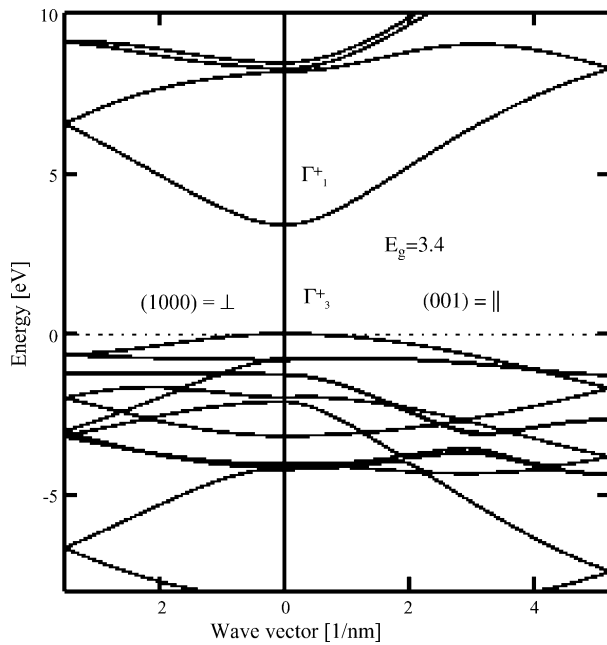


Fig. 3. Electronic band structure of stannic oxide TO. Notation of the single-group irreducible representations is according to Ref. [8].

113
114 where e is the electron charge, m its mass, Ω the crystal volume
115 and $f_{\mathbf{k}n}$ is the Fermi distribution.

116 The real part of the dielectric function, $\varepsilon_1(\omega)$, is obtained
from $\varepsilon_2(\omega)$ using the Kramers–Kronig transformation

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &\equiv \text{Re}(\varepsilon(q=0, \omega)) \\ &= 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \varepsilon_2(\omega') \left(\frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{\omega' + \omega} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

118 where q is the electrical charge.

119 The absorption coefficient, $\alpha(\omega)$, is obtained directly from
120 the relation

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c} (-2\varepsilon_1(\omega) + 2\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2})^{1/2} \quad (4)$$

122 where c is the velocity of light.

123 Earlier measured [6,7] low-temperature band-gap values
124 of TO ranges from $E_g = 3.4\text{--}4.0$ eV. We have used the
125 LDA + U^{SIC} approach and fit our correction parameters and
126 we find that TO has a direct Γ -point band-gap with
127 $E_g(\text{LDA} + U^{\text{SIC}}) = 3.4$ eV. The FPLAPW LDA + U^{SIC} electro-
128 nic structure (Fig. 3) reveals a single band conduction band
129 minimum with (single-group) Γ_3^+ symmetry at the Γ -point. The
130 calculated LDA + U^{SIC} absorption spectrum (Fig. 4), our
131 measurements, and the unpolarized spectroscopy absorption
132 spectra of TO by Sundaram and Bhagavat [6] and De Souza
133 et al. [7] agree well. It is important to point out that calculated
134 absorption is for $T=0$ K and the measured one is for room
135 temperature, and therefore the measured E_g should be lower
136 due to T -dependent band-gap narrowing. The very weak
137 absorption at photon energies 3.4–4.0 eV is a consequence of
138 the symmetry-forbidden optical transitions $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_1^+$ at the Γ -
139 point (cf. Fig. 3). Away from the Γ -point, optical transition is

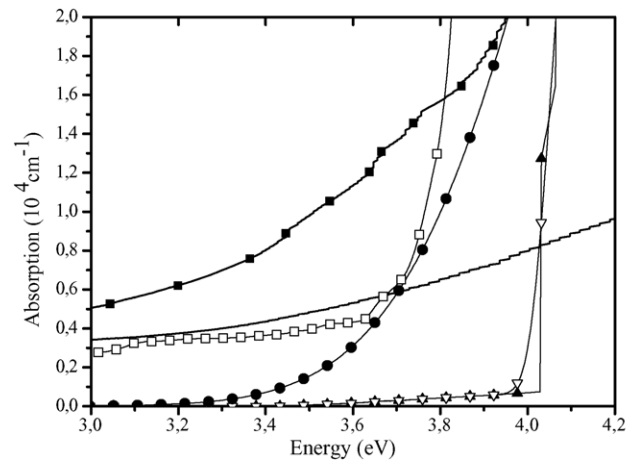


Fig. 4. Absorption coefficient of TO. Solid circle line shows the absorption calculation with 0.3 broadening, open down triangle for 0.03 eV broadening and, solid triangle for non-broadening. Experiment: our data (open square); Exp. 1 (solid line) Sundaram and Bhagavan [6] and Exp. 2 (solid square) De Souza et al. [7].

140 allowed, but the absorption is still low because the orbital
141 symmetry (i.e. its s -, p -, and d -like character) of these
142 conduction and valence band changes smoothly. At ~ 4.0 eV,
143 one observes a strong onset to absorption due to the
144 transitions from the second and third uppermost valence
145 bands lying about 0.8 eV below the valence-band maximum
146 (see Fig. 3).
147

4. Conclusions

148 In summary, we present our investigation on high trans-
149 mittance and conductive TO films prepared by spray pyrolysis,
150 regarding its optical and morphological properties, theoret-
151 ically and experimentally. The calculated optical band-gap
152 energies as well as the optical absorption were found to be
153 in a good qualitatively agreement with the experimental results.
154 The surface morphology of the SnO_2 films correlates with
155 the sheet resistance value, as the grains increase in size the
156 conductance of the films increases, improving also the
157 transmittance.
158

Acknowledgements

159 This work was supported by CNPq/NanoSemiMat, CNPq/
160 REMAN, CNPq/Rhae Inovação, Swedish Research Council
161 (VR) and Swedish Agency STINT.
162

References

- 163
164
165
166
167
168
169
170
- [1] H.L. Hartnagel, *Semiconducting Transparent Thin Films*, 1a ed., Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 1995.
 - [2] www.Flexitec.com.br.
 - [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN: 3-9501031-1-2.

- | | | | |
|-----|---|--|-----|
| 170 | [4] C. Persson, E.A. de Andrada e Silva, A. Ferreira da Silva, in: C. Persson, S. | | 176 |
| 172 | Mirbt (Eds.), Proceedings of Fourth Brazilian NanoSemiMat Workshop, | [6] K.B. Sundaram, G.K. Bhagavat, J. Phys. D Appl. Phys. 14 (1981) | 177 |
| 173 | São Pedro, Br. J. Phys., in press. | 921. | 178 |
| 174 | [5] A. Ferreira da Silva, I. Pepe, C. Persson, J. Souza de Almeida, C. Moysés | [7] A.E. De Souza, S.H. Monteiro, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, J. Mater. Sci. 8 | 179 |
| 175 | Araújo, R. Ahuja, B. Johansson, C.Y. An, J.H. Guo, Phys. Scr. T109 180 | (1997) 265. | 180 |
| 176 | (2004). | [8] C. Persson, U. Lindefelt, J. Appl. Phys. 82 (1997) 5496. | 181 |
| | | | 181 |

UNCORRECTED PROOF

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)