

Investigação do Efeito da dopagem com Sb nas
propriedades de SnO₂ obtidos via Sol-Gel

Viviany Geraldo

Tese apresentada à Área
Interunidades em Ciência e
Engenharia de Materiais,
da Universidade de São
Paulo, para obtenção do
título de Doutor em
Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

OK

São Carlos – 2005

USP/IFSC/SBI



8-2-001715

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Geraldo, Viviany

“Investigação do efeito do dopagem com Sb nas propriedades de SnO₂ obtidos via Sol-Gel”

Viviany Geraldo – São Carlos, 2005

Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2005 – páginas: 117

Área: Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

1. Sol-Gel

1. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE VIVANY GERALDO, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 30/11/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi (Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule (IQSC / USP)

Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda (IFSC / USP)

Profa. Dra. Margarida Júri Saeki (UNESP / Bauru)

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (UNESP / Bauru)

Ao meu marido **Evandro**,
pela ajuda e paciência em todos
os momentos e acima de tudo,
por seu carinho e dedicação,
fundamentais para a realização
deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi, pela orientação deste trabalho e principalmente pela compreensão e confiança depositada.
- A Dr^a. Valerie Briois pela orientação durante o estágio no exterior, além da colaboração nas medidas com radiação síncrotron e preparação de xerogéis
- Ao Prof. Dr. Celso Vallentim Santilli pelas discussões nas análises de dados de EXAFS e colaboração na preparação das amostras .
- A Prof^a. Dr^a Margarida Juri Saeki pela ajuda na preparação das amostras e boa vontade em dividir seus conhecimentos com sugestões e discussões e, principalmente pela atenção dedicada. Além do empréstimo de equipamentos.
- Ao Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda pela colaboração nas medidas de fotocondutividade, auxiliando desde a montagem do experimento até as discussões dos resultados obtidos.
- Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho pela colaboração com as medidas de XPS, além de sugestões e discussões sobre os resultados.
- A Prof^a. Dr^a Lígia de Oliveira Ruggeiro pela amizade e empréstimo de equipamentos.
- A Prof^a. Dr^a Elisabete Aparecida Andrello Rubo pela amizade e dedicação durante o estágio docência realizado.
- A secretária Wladerez Caiado pela compreensão e atenção fornecida em todas as ocasiões necessárias.
- As instituições CAPES, MCT-PRONEX e FAPESP pela ajuda financeira de diversas formas.
- Aos amigos pelo apoio em todos os momentos, principalmente ao amigo Fabian Washington de Oliveira. Agradeço ainda meus familiares, principalmente meu marido Evandro Augusto de Moraes e minha mãe Maria Aparecida, que sempre acreditaram em mim.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT.....	viii
INTRODUÇÃO.....	1
I - FUNDAMENTOS SOBRE SnO ₂ ELABORADO VIA SOL-GEL.....	6
I.1 - DIÓXIDO DE ESTANHO.....	6
I.2 - FATORES QUE INFLUENCIAM A CONDUTIVIDADE DE SnO ₂	10
I.3 – COMENTÁRIOS SOBRE O PORCESSO SOL-GEL.....	14
I.4 – APLICAÇÕES DE SnO ₂ E DE SnO ₂ DOPADO COM Sb	17
II - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	20
II.1 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES COLOIDAIS	20
II.2 - PREPARAÇÃO DE XEROGÉIS.....	21
II.3 - PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS.....	22
II.3.1 - DEPOSIÇÃO DE ELETRODOS NOS FILMES FINOS	25
III - PRINCÍPIOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS CARACTERIZAÇÕES EMPREGADAS	27
III.1 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	27
III.1.1- Fotocondutividade.....	28
III.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	31
III.2.1 – Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	33
III.2.2 - Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X (XPS).....	44

III.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ÓTICA.....	45
III.3.1 – Transmissão Ótica no Infravermelho	45
IV – INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE SnO ₂	48
IV.1 – EFEITO DA DOPAGEM COM Sb.....	49
IV.2 – INFLUÊNCIA DA LUZ ULTRAVIOLETA NA CONDUTIVIDADE DOS FILMES	54
V- VARIAÇÕES NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE SnO ₂ DEVIDO A INCORPORAÇÃO DE Sb	61
V.1 – XANES.....	61
V.2 – EXAFS	68
V.2.1 – BORDA K DO Sn.....	68
V.2.2 – BORDA K DO Sb.....	77
V. 3 – ESTIMATIVA DO TAMANHO DO GRÃO	85
V.4 – MEDIDAS DE XPS	89
VI- ANÁLISES DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES FINOS DE SnO ₂	94
VI.1 – MEDIDAS NO INFRAVERMELHO.....	100
CONCLUSÕES GERAIS	105
PUBLICAÇÕES	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
APÊNDICE – Considerações sobre Análises de EXAFS	(1-12)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Fotos ilustrativas da cassiterita (SnO_2).....	7
Figura 2 : Esquematização da cela unitária de SnO_2	8
Figura 3 : Representação dos cristalitos de SnO_2 elaborado via sol-gel.....	9
Figura 4 : Representação dos mecanismos de agregação das partículas coloidais, durante o processo Sol-Gel.....	15
Figura 5 : Etapas da técnica de Dip-Coating	16
Figura 6 : Esquematização da Redução de volume na transição de gel para xerogel, pela eliminação do solvente.....	22
Figura 7 : Representação dos diagramas esquemáticos dos procedimentos I e II, adotados no crescimento dos filmes finos.....	24
Figura 8 : Ilustração representando a posição dos contatos de In evaporados sobre a superfície dos filmes finos, para a realização das medidas elétricas	26
Figura 9 : Representação esquemática de XAS no modo transmissão	34
Figura 10 : Representação esquemática de XAS no modo fluorescência.....	35
Figura 11 : Esquema de um espectro de absorção de raios X de um átomo absorvedor qualquer.....	36
Figura 12 : Esquematização do processo EXAFS.....	38
Figura 13 : Sinal EXAFS $\chi(k)$ em função do vetor de onda k para a borda K do Sn em SnO_2	39
Figura 14 : Representação da Transformada de Fourier do sinal EXAFS da borda K do Sn para SnO_2	40
Figura 15 : Representação do filtro na TF e do sinal EXAFS obtido para o estudo da contribuição da primeira esfera de coordenação da borda K do Sn de SnO_2	42

Figura 16: Medida de Corrente x Voltagem para SnO ₂	49
Figura 17: Medida de Corrente x Voltagem para SnO ₂ dopado com 9,0% de Sb.....	50
Figura 18: Resistividade em função da Temperatura, mostrando a influência de Sb na condutividade de SnO ₂	51
Figura 19: Gráfico de Arrhenius para a estimativa da energia de ativação dos níveis dominantes, em filmes finos de SnO ₂ , SnO ₂ :4,0%Sb e SnO ₂ :9,0%Sb	52
Figura 20 : Resistividade em função do Tempo, para um filme de SnO ₂ não dopado sob a ação de um laser de Nd:YAG (266 nm)	55
Figura 21: Variação da fotocorrente com o comprimento de onda, para uma amostra de SnO ₂ sob a ação de uma fonte de deutério a temperaturas de 200K e 100K.....	58
Figura 22 : Variação da fotocorrente com o comprimento de onda, para uma amostra de SnO ₂ sob a ação de uma fonte de deutério a temperatura de 298K	58
Figura 23 : Eficiência Quântica do Processo de Geração da Fotocorrente (η_F) para um filme fino de SnO ₂ a temperatura ambiente.....	59
Figura 24 : Medidas de XANES (borda L ₁ do Sb) feitas em referências de SbF ₃ e FeSbO ₄	62
Figura 25 : Medidas de XANES feitas para filmes finos de SnO ₂ dopados com 9,0 % Sb, elaborados por PI e PII.....	63
Figura 26: Estudo da influência do substrato no estado de oxidação do Sb	64
Figura 27: Medidas de XANES feitas para xerogéis de SnO ₂ dopados com concentrações variadas de Sb, secos a 200°C	66
Figura 28 : Medidas de XANES feitas para xerogéis de SnO ₂ dopados com concentrações variadas de Sb, tratados a 550°C.....	67
Figura 29: Medidas de EXAFS da borda K do Sn para amostras feitas por PI.....	69
Figura 30: Resultados de EXAFS da borda K do Sn para amostras feitas por PII	70
Figura 31: Simulação da Primeira esfera de Coordenação (Sn-O) para filme fino de SnO ₂ dopado com 3,0 % de Sb feito por PI.....	71

Figura 32: Simulação da Primeira esfera de Coordenação (Sn-O) para filme fino de SnO ₂ dopado com 9,0 % de Sb feito por PI.....	72
Figura 33: Simulação da Primeira esfera de Coordenação (Sn-O) para filme fino de SnO ₂ dopado com 4,0 % de Sb feito por PII	72
Figura 34: Simulação da Primeira esfera de Coordenação (Sn-O) para filme fino de SnO ₂ dopado com 9,0 % de Sb feito por PII	73
Figura 35 : Esquematização do número de coordenação de Oxigênio em função da porcentagem de Sb para filmes finos de SnO ₂ :Sb	74
Figura 36 : Representação do sinal EXAFS obtido para o estudo da contribuição da segunda esfera de coordenação da borda K do Sn de SnO ₂	75
Figura 37 : Espectros EXAFS da borda K do Sb	77
Figura 38 : Transformadas de Fourier obtidas na borda K do Sb para a visualização das esferas de coordenação ao redor do Sb.....	78
Figura 39 : Ajuste teórico para a primeira esfera de coordenação (Sb-O) para um filme fino de SnO ₂ dopado com 9,0% de Sb, na borda K do Sb.....	79
Figura 40 : Comparação dos sinais EXAFS das bordas K do Sb e K do Sn, obtidos para o filme de SnO ₂ :9,0% de Sb feito por PII.....	80
Figura 41 : Representação de um “cluster” de SnO ₂ e das posições substitucionais (esferas vermelhas) e intersticiais (esferas azuis)	81
Figura 42 : Espectros de EXAFS na borda K do Sb experimental (azul) e calculados pelo programa FEFF com Sb em sítios substitucionais (a-d) ao Sn.....	82
Figura 43 : Espectros de EXAFS na borda K do Sb experimental (azul) e calculados pelo programa FEFF com Sb em sítios substitucionais(e-h) ao Sn.....	83
Figura 44 : Comparação entre a transformada de Fourier do sinal EXAFS experimental (filme SnO ₂ :9,0 % Sb) e aquelas obtidas por espectros EXAFS calculados nos sítios e e g.....	84
Figura 45 : Difração de Raios X em xerogéis de SnO ₂ dopados com concentrações variadas de Sb	86

Figura 46: Difração de Raios X em filmes finos de SnO ₂ dopados com concentrações variadas de Sb	87
Figura 47: Espectro de XPS obtido para filme de SnO ₂ :9,0 % de Sb tratado à 550°C	90
Figura 48: Detalhe do Espectro de XPS para SnO ₂ :9,0 %Sb	91
Figura 49: XPS entre 520 e 545 eV para identificação de Sb em SnO ₂ :9,0 %Sb	93
Figura 50: Representação das transições eletrônicas possíveis na absorção ótica de forma direta (parte a) e de forma indireta entre vales indiretos (parte b)	95
Figura 51: Influência do substrato na absorção ótica dos filmes	97
Figura 52: Representação da determinação do bangap indireto por medidas de absorção em filme fino de SnO ₂ não dopado feito sobre quartzo	98
Figura 53: Transmitância em função do Comprimento de Onda, na região do UV-Vis(200-900nm), para filmes de SnO ₂ , SnO ₂ : 4,0 % Sb e SnO ₂ : 9,0 % Sb	99
Figura 54: Transmitância em função do Comprimento de Onda, na região do infravermelho (800-2500nm e 2520-5000nm) para filmes de SnO ₂ , SnO ₂ : 4,0 % Sb e SnO ₂ :9,0% Sb	100
Figura 55: Reflexão no infravermelho próximo para filmes de SnO ₂ dopados com concentrações variadas de Sb	101
Figura 56: Transmitância em função do Comprimento de Onda na região de 850-950nm para a vizualização da separação entre a curva de SnO ₂ e as curvas das amostras dopadas com Sb	102

LISTA DE TABELAS

TABELA I : Resultados Numéricos das Simulações da Coordenada Sn-O da primeira esfera de coordenação ao redor do Sn.....73

TABELA II : Resultados Numéricos das Simulações da segunda esfera de coordenação na borda K do Sn.....76

TABELA III : Estimativa do tamanho médio do grão em xerogéis de SnO₂:Sb.....88

TABELA IV : Estimativa do tamanho médio do grão em filmes finos de SnO₂ não dopado (com 10 camadas depositadas) e dopados com 4,0 e 9,0 % de Sb (com 7 camadas de depósito).....88

LISTA DE ABREVIATURAS

SGDC – Sol-Gel Dip-Coating

PI – Procedimento I

PII – Procedimento II

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

UV – ultravioleta

Vis – visível

XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X (*“X-Ray Absorption Spectroscopy”*)

EXAFS – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X (*“Extended X-Ray Absorption Fine Structure”*)

XANES – Estrutura Próxima a borda de Absorção de Raios X (*“X-Ray Absorption Near Edge Structure”*)

XPS – Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X (*“X-Ray Photoemission Spectroscopy”*)

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

RESUMO

Dióxido de estanho (SnO_2) é um óxido com características semicondutoras, cujo comportamento de transporte elétrico tem interesse crescente de aplicação tecnológica, principalmente na utilização como filmes condutores transparentes. Neste trabalho, são produzidos xerogéis (pós) e filmes finos de SnO_2 dopados com antimônio (Sb) pelo processo sol-gel, usando a técnica de molhamento ("dip-coating") na deposição dos filmes, com o intuito de se investigar os fenômenos envolvidos na condutividade elétrica do material. Os filmes finos são compostos por uma grande quantidade de pequenos grãos (3-6nm), tomando o espalhamento eletrônico na região do contorno de grão um fator determinante para a condução. Experimentos de fotocondutividade são feitos com luz monocromáticas advinda de uma fonte de deutério acoplada a um monocromador apropriado à baixas temperaturas, em filmes finos de SnO_2 , e mostram um aumento na fotocorrente que se inicia na transição de banda ("bandgap" $\cong 3,6\text{eV}$) e continua aumentando mesmo para energias superiores ao bandgap. Este resultado está relacionado com a recombinação de pares elétron-buraco fotogerados com espécies de oxigênio adsorvidas no contorno de grão. Esta relação de recombinação também é observada em medidas de decaimento da condutividade fotoexcitada com o quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (266nm), pelas quais se verifica o fenômeno de fotocondutividade persistente nos filmes. Resultados de resistência elétrica em função da temperatura (25-300K) indicam o caráter doador do dopante. Análises por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), feitas com radiação sincrotron, mostram que o antimônio em seu estado de oxidação Sb^{+5} , entra na rede de SnO_2 em sítios na superfície do cristalito, em substituição à átomos de estanho (Sn^{+4}), levando a um aumento na concentração de elétrons livres. Medidas de Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X (XPS) confirmam este comportamento substitucional de Sb e sugerem sua localização na superfície dos grãos. Em adição a isso, análises de Difração de Raios X (XRD) mostram as dimensões nanométricas dos grãos e indicam que o dopante inibe o crescimento desses grãos. Caracterizações óticas mostram uma diminuição da transmitância dos filmes na região do infravermelho próximo (0,8-4,5 μm), proporcionalmente à adição de Sb. Este fato pode ser explicado pela teoria de Drude e tem relação com a alta concentração de portadores (cerca de 10^{20}cm^{-3}) e alta reflexão ótica nesta região, promovida pela dopagem. As várias caracterizações feitas, indicam que filmes finos de SnO_2 :Sb depositados por este processo, apresentam baixa mobilidade eletrônica influenciando a condutividade elétrica do material.

ABSTRACT

Tin dioxide (SnO_2) is an oxide with semiconducting characteristics and electrical transport behavior of growing interest for technological applications, mainly as transparent conducting films. In this work, thin films and xerogels (powder) of Sb-doped SnO_2 have been produced by the sol-gel process. Films are deposited by dip-coating technique. These samples aim at the investigation of electrical conductivity phenomena of this material. Thin films grown by this technique are composed of a huge amount of tiny grains (3-6nm), leading to high electron scattering at grain boundary region, which becomes the most relevant factor to the conduction. Photoconductivity experiments on SnO_2 thin films are carried out with monochromatic light from a deuterium source coupled to an appropriate monochromator, at low temperature, and shows increase in the photocurrent, beginning about bandgap transition ($\approx 3.6\text{eV}$) and keep increasing even for higher energy than the bandgap. This result is related to electron and hole recombination with oxygen species adsorbed at grain boundary. This recombination is also observed in measurements of decay of photo-excited conductivity, where the sample is excited with the fourth harmonic of a ND:YAG laser (266nm). These results allow the verification of persistent photoconductivity phenomena in SnO_2 thin films. Electrical resistance as function of temperature (25-300K) indicates the donor nature of antimony. X-ray absorption spectroscopy (XAS), done with sincrotron radiation, shows that antimony enters into the lattice at surface crystallite sites, substitutional to tin atoms (Sn^{4+}) in the Sb^{5+} oxidation state, leading to an increase of the free electron concentration. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) data confirm this behavior and suggest the Sb location at grain boundary surface. In addition, X-ray diffraction analysis (XRD) shows the nanoscopic dimensions of grains and indicates that doping inhibits grain growth. Optical characterization shows transmittance decrease in the near infrared (0.8-4.5 μm), proportional to Sb concentration. It can be explained by Drude's theory and is related with a high electron concentration (about 10^{20} cm^{-3}), which originates optical reflection, promoted by doping. All the characterization done in this work, indicates that $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ thin films, deposited by this process, present low electronic mobility, influencing the electrical conductivity of this material.

INTRODUÇÃO

Dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor óxido cuja aplicação tecnológica é crescente nos últimos tempos; e ainda que seja amplamente estudado, há uma série de fenômenos envolvidos nos mecanismos de transporte elétrico deste material que permanecem em aberto e necessitam de uma investigação. Na busca da compreensão destes fenômenos, a pesquisa desenvolvida traz, pela primeira vez, uma caracterização elétrica fotoinduzida em filmes finos de SnO_2 . Esta caracterização elétrica é fortemente embasada na caracterização estrutural, conferindo ao trabalho aspectos bastante originais.

Em sua forma não dopada, SnO_2 é naturalmente um semicondutor tipo-n com “gap” de energia largo (cerca de 3,6eV), sendo que seu comportamento doador (tipo-n) depende fundamentalmente de átomos intersticiais de estanho e de vacâncias de oxigênio. A dopagem do material com íons pentavalentes, tais como Antimônio (Sb), Níobio (Nb) e Flúor (F), tem sido estudada como forma de melhorar a condutividade elétrica desse semicondutor óxido.

Uma outra característica de SnO_2 é que quando produzido na forma de filme, apresenta alta transparência ótica (cerca de 90% da luz visível). A combinação desta alta transparência no visível com boa condutividade elétrica, faz com que filmes finos de SnO_2 possam ser utilizados como eletrodos transparentes. À medida que se

tornam mais sofisticados os dispositivos baseados em condutores transparentes, têm surgido novos métodos de preparação destes filmes, buscando um melhor entendimento de suas propriedades.

Neste trabalho de doutorado, procurando se obter filmes finos de SnO_2 condutores e transparentes, foi feita uma investigação do efeito da dopagem com antimônio (Sb) nas propriedades do material produzido pelo processo sol-gel, principalmente em relação aos mecanismos de transporte elétrico. A escolha do Sb como dopante foi feita pela existência de precursores convenientes em nossos laboratórios, e pelo fato de haver uma boa disponibilidade de dados na literatura, o que traria um bom suporte bibliográfico ao trabalho.

À princípio a dopagem com antimônio propicia um aumento na concentração de elétrons livres de SnO_2 , uma vez que Sb^{+5} supostamente substitui átomos de Sn^{+4} na matriz. Contudo, estudos feitos com este material mostram que o Sb pode ser incorporado à matriz de SnO_2 em estados de oxidação diferentes (Sb^{+3} e/ou Sb^{+5}), afetando diretamente a concentração média de portadores tipo-n. Além disso, a melhora efetiva da condutividade elétrica pela dopagem está associada a mobilidade eletrônica destes portadores.

Neste contexto, filmes finos de SnO_2 elaborados via sol-gel são materiais policristalinos constituídos de pequenos grãos, o que torna o mecanismo de espalhamento de contorno de grão fundamental para o entendimento da condutividade elétrica. Na superfície e no contorno de grão de SnO_2 , pode ocorrer o fenômeno de adsorção de oxigênio; estas espécies adsorvidas removem elétrons da banda de condução formando espaços de cargas com suas respectivas barreiras de potencial. A mobilidade eletrônica global é então prejudicada pela grande quantidade de grãos presente nestes materiais, colocando em dúvida a importância da impureza

(dopante) na condutividade elétrica. A pesquisa desenvolvida aqui, busca verificar a contribuição da dopagem com Sb e ainda, esclarecer os fenômenos que influenciam a condutividade elétrica da matriz de SnO₂, tal como a adsorção de espécies de oxigênio observada por experimentos de fotocondutividade.

Em linhas gerais, esta tese está dividida em seis capítulos. A parte inicial (capítulo I) apresenta uma breve revisão da literatura sobre SnO₂, dando ênfase aos fatores que afetam a condutividade elétrica. O capítulo mostra ainda, fundamentos do processo sol-gel e comentários sobre algumas aplicações tecnológicas de SnO₂ não dopado e dopado com Sb (SnO₂:Sb).

O capítulo II mostra uma descrição detalhada dos procedimentos adotados na elaboração das amostras estudadas, englobando desde a preparação das soluções coloidais feitas pelo processo sol-gel até a deposição dos filmes finos e a produção de xerogéis (pós).

Dando continuidade a metodologia adotada, o capítulo III apresenta alguns dos princípios teóricos e experimentais das técnicas de caracterização usadas no trabalho, bem como informações sobre os equipamentos utilizados nas medidas.

A investigação feita sobre as propriedades elétricas de filmes finos de SnO₂ é mostrada no capítulo IV, enfatizando discussões sobre o efeito da dopagem com Sb e a influência da luz ultravioleta na condutividade dos filmes.

O capítulo V mostra o estudo feito sobre as possíveis variações nas propriedades estruturais de SnO₂ promovidas pela adição de Sb. O capítulo aborda principalmente as caracterizações feitas com o uso de radiação síncrotron, buscando investigar a ordem local em torno do átomo de estanho (medidas de EXAFS) e verificar o estado de oxidação do antimônio (medidas de XANES) nas amostras. A

compreensão destes parâmetros se mostra essencial no entendimento das propriedades elétricas do material.

Caracterizações sobre a influência do dopante (Sb) nas propriedades óticas das amostras de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ são apresentadas no capítulo VI, enfocando principalmente análises óticas na região do infravermelho próximo e suas relações com o transporte elétrico. Finalizando esta tese, são mostradas e discutidas as principais conclusões da pesquisa feita, além de propostas para trabalhos futuros.

É importante salientar que este trabalho é fruto de uma colaboração entre nosso grupo de pesquisa com alguns grupos externos de pesquisadores. Dentre eles, estão o grupo da Prof.^a Dr.^a Margarida J. Saeki do Departamento de Química da Faculdade de Ciências (UNESP-Bauru), que contribuiu na preparação das amostras e ainda, na caracterização ótica dos filmes na região do infravermelho próximo, cedendo o equipamento para as medidas. O grupo do Prof. Dr. Celso V. Santilli do Instituto de Química de Araraquara (UNESP-Araraquara) que teve participação essencial nas caracterizações feitas com radiação sincrotron (EXAFS e XANES), auxiliando com discussões e experiências anteriores.

As caracterizações com radiação sincrotron foram feitas durante estágio no exterior (França e Alemanha), sob a supervisão da Dr.^a Valerie Briois da Universidade Paris-Sul-(UPS) em Orsay na França. Além das medidas, o grupo da Dr.^a Valerie Briois contribuiu de forma direta na preparação dos xerogéis e filmes finos e, na compreensão e análises dos resultados obtidos.

Assim, este trabalho de doutorado contou com o apoio de grupos de pesquisadores visando os mesmos propósitos: verificar as propriedades de transporte elétrico envolvidas em SnO_2 feito via sol-gel, e investigar o papel da dopagem com Sb nestas propriedades. Espero que o conjunto das medidas que levam à investigação

estrutural feita principalmente por XAS juntamente com as caracterizações elétricas, sintetize a importância do trabalho apresentado nesta tese e contribua para a compreensão destes propósitos.

I – FUNDAMENTOS SOBRE SnO₂ ELABORADO VIA SOL-GEL

Neste capítulo serão apresentadas considerações sobre SnO₂, principalmente em relação a suas propriedades elétricas, bem como comentários sobre o processo utilizado neste trabalho para a preparação das amostras por molhamento via sol-gel (“sol-gel dip-coating”-SGDC), além das principais aplicações do material não dopado e dopado com antimônio (Sb).

1.1 – DIÓXIDO DE ESTANHO:

Dióxido de estanho (SnO₂) é formado pela combinação de estanho (Sn⁺⁴) com oxigênio (O⁻²). Em sua forma ideal é um material isolante, entretanto devido à presença de vacâncias de oxigênio e de átomos intersticiais de Sn, apresenta naturalmente características semicondutoras. Cristais de SnO₂ são também conhecidos como cassiterita e fotos ilustrativas do mineral podem ser vistas na figura 1.

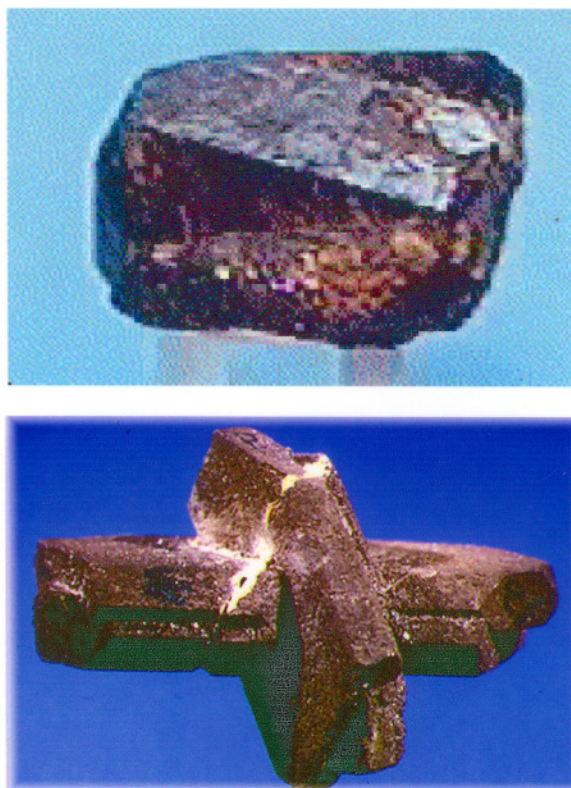


Figura 1 : Fotos ilustrativas da cassiterita (SnO_2). A cassiterita se apresenta nas cores branca ou cinza e sua densidade é de $6,994\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. (fotos do site <http://www.webelements.com>)

Cristais de SnO_2 possuem um sistema cristalino tetragonal e uma estrutura do tipo rutilo^[1]. Na figura 2, está esquematizado o poliedro que descreve esta estrutura ou sua cela unitária; ela contém seis átomos, sendo dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio. Nesta figura, as esferas menores (azuis) representam átomos de estanho, enquanto que as maiores (vermelhas) os átomos de oxigênio. Os parâmetros de rede da cela unitária^[2] são: $a = b = 4,737 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 3,185 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

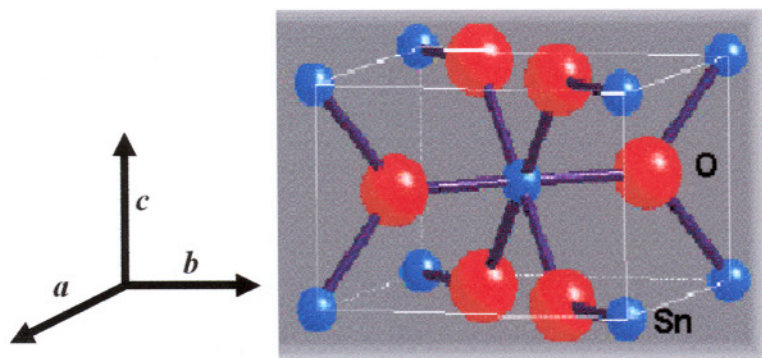


Figura 2 : Esquemática da célula unitária de SnO_2 . A célula contém 6 átomos, sendo 2 de estanho (esferas azuis) e 4 de oxigênio (esferas vermelhas).

De acordo com Jarzebski et al.^[3], os métodos de preparação de cristais, materiais sintetizados e de filmes de SnO_2 têm sido estudados desde o início do século passado, devido a grande variedade de aplicações tecnológicas possíveis com o material. Em meados de 1970, as pesquisas se voltaram principalmente para as propriedades elétricas do dióxido de estanho. Segundo Terrier et al.^[4], as propriedades elétricas de filmes finos de óxidos metálicos estão fortemente relacionadas com os métodos de preparação dos mesmos.

Dióxido de estanho é um semicondutor tipo-n com *gap* de energia largo (cerca de 3,6 eV)^[5], sendo que quando elaborado via sol-gel, suas propriedades elétricas, estruturais e óticas dependem de diversos fatores como a natureza dos precursores (compostos iniciadores), temperatura e atmosfera de crescimento das amostras, além da introdução de dopantes^[6].

Neste contexto, filmes finos de SnO_2 depositados por molhamento via sol-gel são compostos basicamente por uma grande quantidade de pequenos grãos, chamados cristalitos. Cada cristalito permanece com a mesma estrutura cristalina da cassiterita e são agrupados pelo contorno de grão^[7], como mostra a figura 3. O contorno de grão é uma estrutura complexa constituída por uma pequena camada de átomos desorientados.

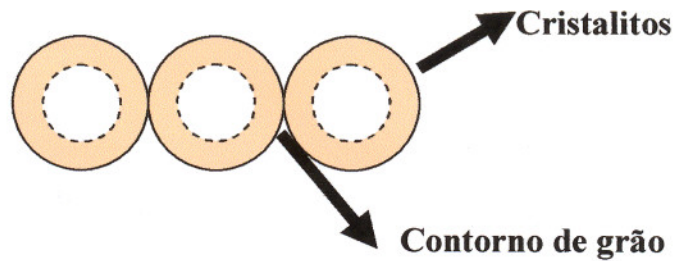


Figura 3 : Representação dos cristalitos de SnO_2 elaborado via sol-gel. As esferas tangenciais esquematizam cristalitos agrupados pelo contorno de grão.

De acordo com Bruneaux et al.^[8], o transporte elétrico em SnO_2 está relacionado aos mecanismos de espalhamento de portadores de carga na região interna dos cristalitos (“bulk”) e na região do contorno de grão. A variação nas propriedades elétricas de SnO_2 se deve principalmente à adição de dopantes, átomos intersticiais de estanho e/ou adsorção de espécies tais como oxigênio sobre a superfície e contorno de grão do material^[9]. Na próxima seção deste capítulo serão

discutidos alguns dos fatores que afetam as propriedades elétricas de SnO₂ com mais detalhes.

I.2 – FATORES QUE INFLUENCIAM A CONDUTIVIDADE DE SnO₂:

A condutividade elétrica de dióxido de estanho depende de desvios da composição estequiométrica e concentração de átomos de Sn intersticiais, além da introdução de dopantes, tais como o antimônio (Sb), e ainda da adsorção de oxigênio sobre a superfície e contorno de grão do material.

Quando átomos de oxigênio são adsorvidos na superfície e no contorno de grão de SnO₂, eles removem elétrons da banda de condução, formando um espaço de carga associado a uma barreira de potencial, cuja altura depende da concentração de oxigênio adsorvido^[7], provocando um aumento na resistividade elétrica do material. Sendo assim, a eliminação de oxigênio da interface entre grãos e/ou formação de vacâncias, propicia um aumento na concentração de elétrons livres, e conseqüentemente um aumento na condutividade elétrica de SnO₂.

Desta forma, uma maneira de melhorar a condutividade elétrica de SnO₂, é promover tratamentos superficiais que removam oxigênio do material. Vacâncias de oxigênio resultantes agem como doadores, melhorando a condução. Estudos sobre a dessorção de oxigênio nas superfícies de SnO₂ têm sido de grande interesse na aplicação deste material em sensores de gás^[10]. Segundo Yamazoe et al.^[11], experimentos de dessorção à temperatura programada (TPD), indicam diferentes

espécies de oxigênio dessorvidas sobre a superfície de SnO₂ a partir de temperaturas específicas. Por estas análises de TPD, observou-se que em temperaturas de 80°C a espécie O₂ é dessorvida, já em 150°C a espécie O₂⁻ começa a ser dessorvida e, a dessorção de espécies O⁻ e O⁻² é mais facilmente observada a partir de 560°C. Para temperaturas superiores a 600°C espécies de oxigênio da rede cristalina do material começam a ser eliminados.

A utilização de SnO₂ como sensor de gás depende de reações de oxidação e redução das moléculas do gás com a superfície do óxido. Em amostras policristalinas a superfície estequiométrica de SnO₂ na direção (110) é a face cristalina predominante^[12]. Esta superfície tem sido um sistema de estudo interessante para a identificação e caracterização de vacâncias de oxigênio^[13-15]. O funcionamento do sensor de gás de SnO₂ se baseia na mudança da condutividade do material em presença de uma atmosfera diferente. Assim, em ar o oxigênio é adsorvido sobre a superfície de SnO₂ sob a forma de íons (O₂⁻, O⁻ ou O⁻²), aumentando a resistividade do material. Contudo na presença de um gás combustível, o oxigênio adsorvido reage com o gás, liberando elétrons para a banda de condução e consequentemente, aumentando a condutividade elétrica.

Em trabalhos anteriores^[16,17], foi observado que a condutividade elétrica de filmes finos de SnO₂ depositados por sol-gel é dependente dos tratamentos térmicos a que a amostra é submetida e às condições de pressão parcial de oxigênio na câmara de tratamento térmico, ou seja, a condutividade da amostra varia se o tratamento for feito em ar ou sob vácuo. Segundo Rodrigues et al.^[18], a presença de oxigênio durante o tratamento térmico provoca uma diminuição na condutividade de SnO₂, devido a diminuição do número de elétrons livres e vacâncias de oxigênio. Portanto,

a eliminação de oxigênio da superfície e do contorno de grão de SnO_2 influencia a condutividade do material.

Outro fator importante para um aumento na condutividade elétrica do material é a dopagem com elementos pentavalentes tais como o antimônio (Sb)^[19,20]. O antimônio em seu estado de oxidação Sb^{+5} , supostamente entra na rede de SnO_2 em substituição à átomos de estanho (Sn^{+4}), promovendo um aumento na concentração de elétrons livres e conseqüentemente, melhorando a condutividade elétrica. Contudo, segundo Nütz et al.^[21] este aumento na condutividade em filmes finos de SnO_2 dopados com Sb ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) está limitado por uma saturação que ocorre em certo nível de dopantes (cerca de 10% de Sb). Além disso, a possibilidade de variações no estado de oxidação do antimônio (Sb^{+3} e/ou Sb^{+5}) em presença de SnO_2 , tem sido reportado por diversos autores da literatura^[20-25] e tem influência direta na condutividade elétrica.

Em amostras de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ crescidas pelo processo sol-gel^[20] diversos fatores podem variar o estado de oxidação do Sb , tais como os parâmetros usados na preparação da solução, como a natureza do reagente inicial, além do tempo e da temperatura de tratamento térmico aplicados durante a elaboração dos filmes. De acordo com Yi Hu et al.^[26], em filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ depositados via processo sol-gel “dip-coating” (SGDC), a condutividade dos filmes aumenta proporcionalmente a introdução de Sb (0-10% Sb), mesmo usando como reagente inicial um precursor de Sb^{+3} , no caso do trabalho citado SbCl_3 , indicando com isto uma tendência de Sb^{+3} formar Sb^{+5} em SnO_2 . Isto sugere a possibilidade de que a incorporação do pequeno íon Sb^{+5} ($r = 0,60\text{Å}$, onde r é o raio) dentro da rede de SnO_2 ($r [\text{Sn}] = 0,69\text{Å}$) é energeticamente mais favorável que do íon Sb^{+3} ($r = 0,76\text{Å}$).

De acordo com Rockenberger et al.^[24] usando um precursor Sb^{+3} na síntese de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, uma melhora na condutividade somente é observada quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos de 500°C , mostrando a importância da temperatura de tratamento na possível oxidação do Sb (de Sb^{+3} para Sb^{+5}). As análises feitas por este autor indicam que após o tratamento térmico os filmes apresentavam uma razão entre $\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}^{+5}$ de 1 para 3.

Ainda de acordo com a literatura^[27], em SnO_2 dopado com Sb, o antimônio é incorporado na matriz quase que totalmente com oxidação +5 para baixos níveis de dopantes (menor que 10% de Sb), já para níveis mais altos, uma grande quantidade de Sb^{+3} é encontrado na rede, propiciando uma diminuição na condutividade. Segundo Terrier et al.^[4], em certos níveis de dopagem (10-20 %Sb), deve ocorrer um fenômeno de compensação entre as espécies Sb^{+3} e Sb^{+5} , provocando variações na condutividade.

Sendo assim, uma melhora na condutividade elétrica de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ tipo-n policristalino se deve principalmente à vacâncias de oxigênio e/ou introdução de antimônio com estado de oxidação Sb^{+5} . Desta forma, para a compreensão das propriedades elétricas de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ é fundamental a determinação do estado de oxidação de Sb presente nas amostras, bem como uma análise do processo de elaboração das mesmas. Na próxima seção serão apresentados aspectos gerais sobre o processo sol-gel, usado na produção de nossas amostras.

I.3 – COMENTÁRIOS SOBRE O PROCESSO SOL-GEL:

O processo sol-gel é basicamente um método químico utilizado para preparar suspensões coloidais (partículas dispersas ou sol) a partir de soluções de precursores metálicos, tais como solução aquosa de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos^[28]. De uma maneira geral, os precursores em um processo sol-gel são submetidos a uma série de reações de hidrólise e policondensação simultaneamente, promovendo a gelatinização da solução. Parâmetros como o pH da solução, influenciam a cinética destas reações. Assim, controlando-se o pH da solução feita via sol-gel é possível se obter partículas dispersas em suspensões estáveis^[29].

A transição de um sol (solução ou suspensão coloidal) para um gel (polímero di ou multifásico) origina a expressão sol-gel^[29]. Os mecanismos de agregação das partículas coloidais em um processo sol-gel estão esquematizadas na figura 4. Durante a transição sol-gel o sistema é constituído inicialmente por partículas coloidais dispersas, chamadas sois (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel (b). A partir daí, o sistema torna-se mais viscoso com o crescimento conjunto destas regiões e o sol alcança o ponto de gel. Estas regiões estruturadas continuam a crescer e atingem um ponto em que ocupam todo o volume do sistema – géis (c).

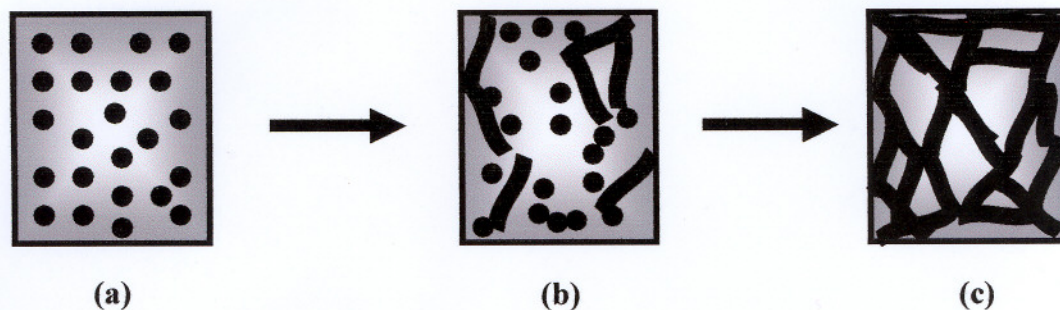


Figura 4 : Representação dos mecanismos de agregação das partículas coloidais, durante o processo Sol-Gel. O sistema é constituído por partículas coloidais dispersas – sol (a); estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel (b); estas regiões crescem deixando o sistema num comportamento elástico, e o sol alcança o ponto de gel (c) [adaptada da ref. 29].

Pelo processo sol-gel podem ser produzidos materiais de diversas formas tais como xerogéis^[30-32], aerogéis e filmes finos^[33,34]. Na obtenção de pós, quando a evaporação do solvente da suspensão coloidal é feita sob condições normais de temperatura e pressão tem-se os xerogéis (por definição *géis secos*); já quando a secagem é feita acima de uma pressão crítica, têm-se os aerogéis. Na produção de filmes finos, o processo sol-gel tem sido usado por propiciar fácil controle da espessura dos filmes, das microestruturas (como tamanho e volume dos poros), além de excelente homogeneidade das camadas e habilidade para revestir formas grandes e complexas^[35]. Além disso, apresenta um custo relativamente baixo quando comparados a outros métodos tais como Deposição à Vapor Químico (CVD – *Chemical Vapor Deposition*)^[36], Sputtering^[37], e Epitaxia de Feixe Molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*)^[38]. Algumas das desvantagens de se usar o método sol-

gel é a grande contração do material durante a etapa de secagem e densificação das camadas, além do tempo prolongado para a conclusão do processo^[39].

A produção de filmes finos usando o processo sol-gel pode ser feita por várias técnicas de deposição tais como “Spin-Coating” (Rotação)^[40], “Spray-Coating” (Nebulização)^[41] e “Dip-Coating” (Molhamento)^[42], cada qual fornecendo filmes com propriedades diferentes. Neste trabalho de doutorado, foi usada a técnica de molhamento no crescimento dos filmes.

A técnica de dip-coating se baseia na formação de uma fina camada pela imersão e emersão de um substrato em uma suspensão de depósito, normalmente à temperatura ambiente^[43]. À medida que o substrato emerge, ocorre a adesão da suspensão, promovendo um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, formando uma fina camada de depósito. Na figura 5 estão representadas as principais etapas da técnica de molhamento: imersão, emersão, deposição, evaporação e drenagem (ou secagem).

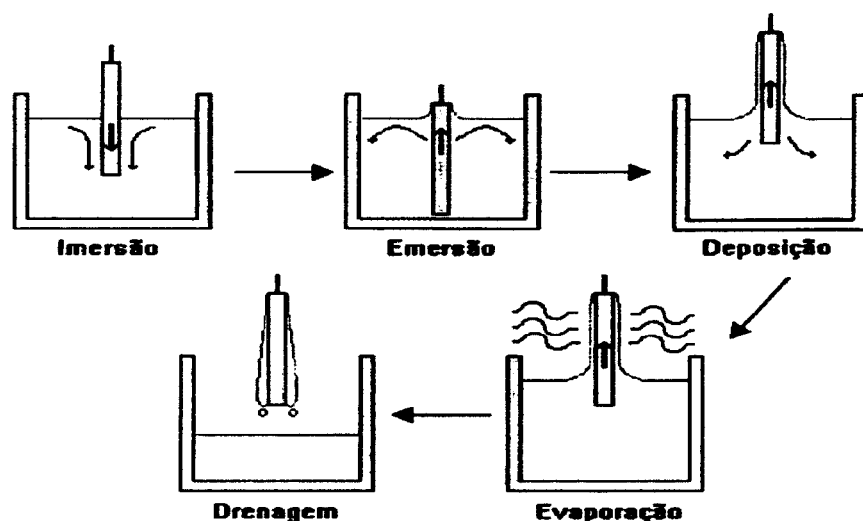


Figura 5 : Etapas da técnica de Dip-Coating. A figura mostra uma representação das etapas de imersão e emersão do substrato em uma solução de depósito, bem como a adesão da solução ao substrato ou deposição, e então a evaporação do solvente e drenagem, para a formação de uma fina camada do material [adaptada da ref. 39].

A espessura dos filmes finos crescidos por dip-coating depende principalmente da viscosidade da solução de depósito, da velocidade de emersão do substrato, como também do tempo/temperatura de tratamento térmico feito na formação das camadas. Assim, soluções mais viscosas promovem a formação de filmes mais espessos, entretanto, ocorre uma diminuição na espessura dos filmes com o aumento do tempo/temperatura de tratamento térmico. Desta forma, pela técnica de dip-coating é possível se obter um controle da espessura das camadas, além de ser uma técnica de simples manuseio^[26]. Uma das desvantagens desta técnica, que foi observada recentemente^[44], é a formação de filmes muito porosos, o que prejudica sua condutividade.

Assim, os parâmetros do método de preparação das amostras têm influência direta nas suas propriedades. A preparação de SnO₂ por vários métodos, tem sido amplamente estudada com a finalidade de compreender a relação entre a propriedade e características do material, para atender às necessidades tecnológicas. No próximo item deste capítulo, serão apresentadas algumas das principais aplicações tecnológicas de SnO₂ e SnO₂:Sb, elaborados por diversas técnicas.

I.4 - APLICAÇÕES DE SnO₂ E DE SnO₂ DOPADO COM Sb:

Filmes de SnO₂ são conhecidos pela combinação única de propriedades como alta transparência na região do visível, boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e resistência à corrosão química^[45], o que possibilita suas diversas aplicações

tecnológicas, como por exemplo na proteção de células fototérmicas, que convertem a radiação solar em aquecimento. A eficiência depende da seletividade da superfície dos filmes, ou seja, alta absorção da radiação solar e baixa emissão da radiação térmica^[46].

Além disso, devido às suas propriedades óticas e elétricas, filmes finos de SnO₂ têm sido usados como condutores transparentes em dispositivos ótico-eletrônicos^[47]. A eficiência de um filme condutor transparente pode ser determinada por um fator de mérito (ϕ), dado pela relação $\phi = T^{10}/R_s$, onde T é a transmitância e R_s é a resistência elétrica da superfície do filme (R_s é conhecida como sendo a razão entre a resistividade e a espessura do filme)^[34]. Segundo Gasparro et al.^[6], filmes finos de SnO₂ e SnO₂ dopados com Sb, crescidos via sol-gel dip-coating (SGDC) são caracterizados por uma baixa espessura (aproximadamente 300nm para 10 camadas depositadas) e uma alta porosidade ($\cong 30\%$), o que aumenta a resistência elétrica da superfície. Contudo, estes filmes possuem uma alta transparência ótica que compensa a alta resistência da superfície, tornando-os bons condutores transparentes e úteis para aplicações em dispositivos ótico-eletrônicos. Filmes finos de SnO₂:Sb podem ser usados como eletrodos transparentes^[48] e ainda em dispositivos de resistência ao calor e outros.

Uma das aplicações mais conhecidas de dióxido de estanho é sua utilização como sensores de gás^[5,49-51]. O uso de SnO₂ nestes dispositivos é mais comum na forma de filmes finos, cerâmicas e filmes espessos. A forma básica de funcionamento do sensor é a variação na condutividade elétrica de SnO₂ quando há uma mudança na atmosfera do ambiente. A sensibilidade do sensor depende de parâmetros estruturais da amostra, como tamanho do cristalito e defeitos superficiais. Com a dopagem com Sb, ocorre o aumento dos defeitos superficiais e

consequentemente, melhora na sensibilidade do sensor. Além da alta sensibilidade, outra vantagem do uso de SnO₂ como sensor de gás é o baixo custo de fabricação. O tempo de resposta do sensor depende das condições de preparação do óxido. Dispositivos sensores de gás à base de SnO₂ têm grande interesse em indústrias químicas, farmacêuticas, na detecção de gases tóxicos, poluentes e combustíveis^[52].

Uma outra importante aplicação de SnO₂ é sua utilização em dispositivos varistores^[53,54]. A principal característica de um varistor é o comportamento não-linear da curva corrente-voltagem (I-V), sendo usado na proteção contra variações bruscas de voltagem em equipamentos eletrônicos e industriais. A constante de não linearidade (α) é dada pela relação $I = VK^\alpha$, onde K é uma constante de proporcionalidade. Varistores comerciais são feitos normalmente à base de carbeto de silício (SiC) ou de óxido de zinco (ZnO), com valores para α respectivamente iguais a 5 e 50. Dispositivos varistores à base de SnO₂ possuem um alto coeficiente de não linearidade ($\alpha = 41$) e caracterizados por um aumento de tempo de vida útil e fácil processamento, quando comparados a varistores de ZnO; sendo então, candidatos a substituí-los.

De uma forma geral, à medida que se tornam mais sofisticados os dispositivos ótico-eletrônicos usando SnO₂, é necessário o aprimoramento do processamento das amostras de modo a se obter materiais com propriedades específicas para a aplicação requerida, e SGDC tem se mostrado eficaz neste aspecto, produzindo filmes finos aplicáveis como condutores transparentes.

II – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS:

As amostras estudadas neste trabalho foram feitas usando suspensões coloidais preparadas pelo processo sol-gel, e então depositadas na forma de filmes finos pela técnica de “dip-coating”. Além disso, foram preparadas amostras na forma de xerogéis. Este capítulo mostra as principais etapas envolvidas na preparação das amostras.

II.1 – PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES COLOIDAIIS:

As soluções ou suspensões coloidais de SnO_2 dopadas com diversas concentrações de Sb foram feitas pelo processo sol-gel, usando como precursores o tetracloreto de estanho penta-hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e fluoreto de antimônio (SbF_3).

A partir do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, foi feita uma solução aquosa inicial de Sn (0,5 mol/L). A dopagem com antimônio foi promovida adicionando-se a esta solução a quantidade desejada de dopante, pela dissolução alcóolica de SbF_3 . Assim, valores

proporcionais de massas de SbF_3 diluídas em álcool, forneceram a dopagem com concentrações variadas de antimônio (3,0%, 4,0%, 9,0% e 16,0% de Sb). A solução obtida depois de adicionado o reagente dopante, foi submetida a forte agitação magnética e então, acrescida de hidróxido de amônio (NH_4OH) até atingir pH igual a 11, estabelecendo com isto, a reação de hidrólise dos íons Sn^{+4} e Sb^{+3} . O precipitado adquiriu uma cor branca e aparência opaca e a partir daí, foi retirado do recipiente em que se encontrava (béquer) e colocado em membranas permeáveis, conhecidas como “tubos ou saquinhos de diálise”. O processo de diálise foi feito contra água destilada durante aproximadamente 10 dias, para eliminar os íons cloreto, fluoreto e amônio. Depois de feita a diálise, o sol apresentou uma aparência semitransparente e coloração amarela. Este procedimento resultou na obtenção de várias suspensões coloidais estáveis de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, com diferentes concentrações de dopantes. Soluções de SnO_2 não dopado, foram também preparadas pelo mesmo procedimento, mas sem a adição de SbF_3 . A aparência final da solução não dopada é semitransparente e incolor.

II.2 – PREPARAÇÃO DE XEROGÉIS:

Os xerogéis foram preparados por um processo de secagem das suspensões coloidais de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Da própria definição, “XERO” significa secar, assim um xerogel é basicamente um gel seco, sendo que seu volume é cerca de 5 a 10 vezes menor que do gel original. A figura 6, esquematiza esta redução do volume.



Figura 6 : Esquematização da Redução de volume na transição de gel para xerogel, pela eliminação do solvente.

Na preparação dos xerogéis, as soluções de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ foram colocadas em um rotavapor (Modelo BÜCHRE 111), com um banho de 55°C e pressão de 25-30 mbar, a fim de eliminar o máximo de solvente.

Para a secagem, os xerogéis foram levados a uma estufa a 200°C durante 30 minutos em ar. Em seguida, foi feito um tratamento térmico nos pós a 550°C por uma hora, também em ar.

II.3 – PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS:

Iniciou-se a preparação dos filmes finos pela técnica de dip-coating com a limpeza dos substratos de depósito. Os substratos usados foram lâminas de vidro

borossilicato com espessura entre 0,8-1,1 mm. As lâminas foram mantidas em uma solução detergente 10% (EXTRAM MA 02 NEUTRO da MERCK) por no mínimo 24 horas. Em seguida, foram lavadas com água destilada e, deixadas em uma estufa a 50°C por 30 minutos, para secagem. Estas lâminas foram então mergulhadas na solução de depósito por um aparelho de dip-coating, promovendo a formação dos filmes finos.

Os filmes finos foram preparados por dois procedimentos experimentais com alguns parâmetros distintos, o que está esquematizado na figura 7. Pelo procedimento I (PI), entre cada camada de depósito, os substratos previamente limpos foram mergulhados na suspensão a temperatura ambiente, com uma velocidade de emersão de 10 cm/min. Foram deixados em ar para gelatinizar por 20 minutos e, em seguida levados a um forno a 400°C, para a calcinação da camada depositada, por 10 minutos. Já, pelo procedimento II (PII), as soluções de depósito foram inicialmente concentradas, eliminando-se 70% (em volume) do solvente, com concentração estimada em 1,6mol/L. Em seguida, os substratos foram mergulhados nestas soluções concentradas, com velocidade de emersão de 10 cm/min e então, mantidos em ar por 20 minutos. Para a secagem das camadas, os filmes foram levados a uma estufa a 200°C por 30 minutos. Esta seqüência foi repetida entre cada camada do filme depositada. Em ambos os procedimentos adotados para o crescimento dos filmes via dip-coating (PI e PII), após ser depositado o número de camadas desejado, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de 550°C por 1 hora, em ar.

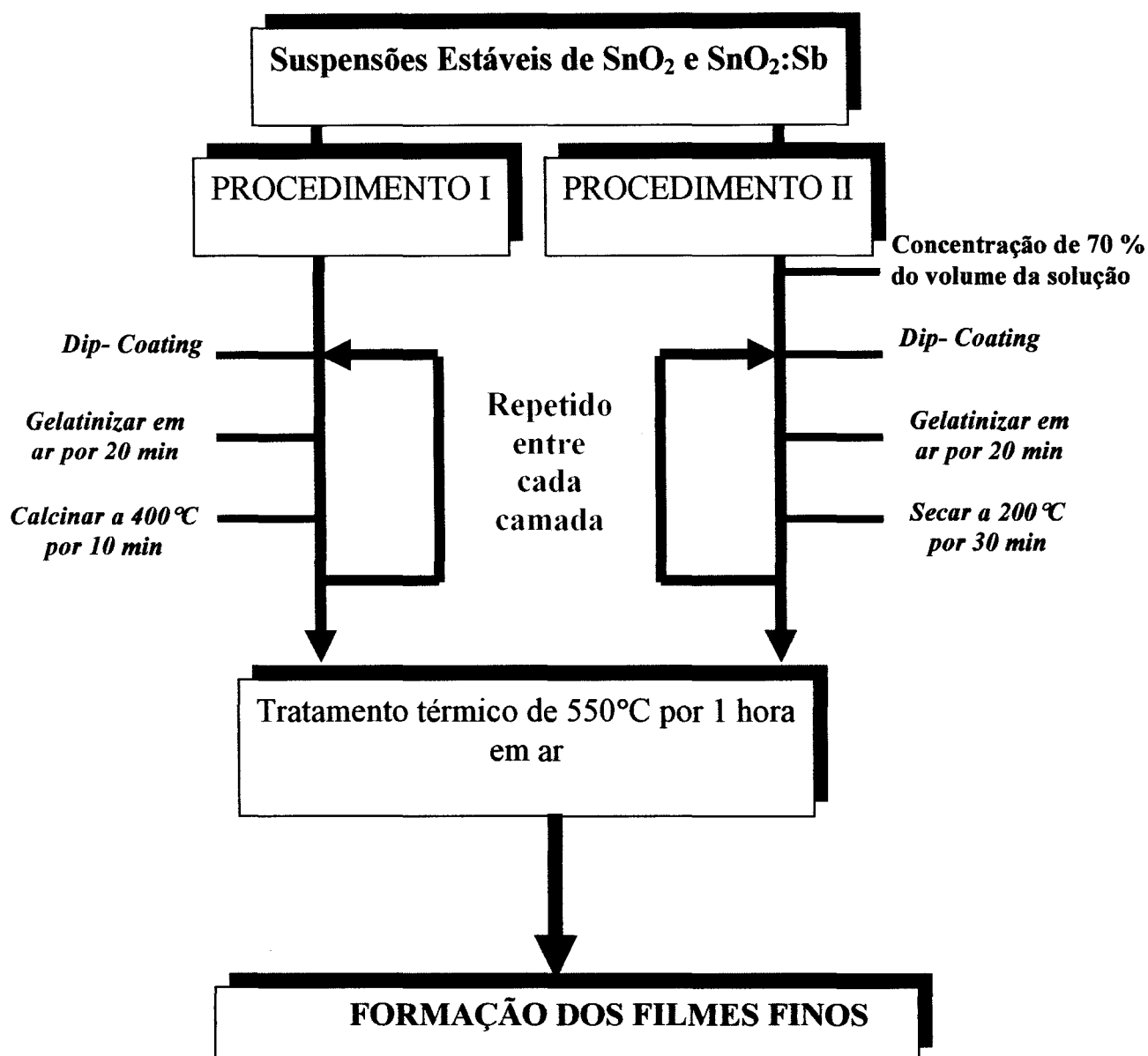


Figura 7 : Representação dos diagramas esquemáticos dos procedimentos I e II, adotados no crescimento dos filmes finos.

O principal fator que nos levou a adotar procedimentos distintos no crescimento dos filmes, foi o fato de que pelo procedimento II, foram obtidos filmes mais concentrados em Sn e mais espessos, com um menor número de camadas que aqueles feitos pelo procedimento I. Isto foi fundamental na qualidade das medidas de caracterizações específicas (medidas de EXAFS), que serão discutidas no capítulo V.

II.3.1 – DEPOSIÇÃO DE ELETRODOS NOS FILMES FINOS:

Para a realização de medidas de caracterização elétrica em filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, foram evaporados contatos metálicos de Índio (In) sob a superfície das amostras. Os contatos elétricos foram depositados usando uma evaporadora Edwards Auto 306, paralelos à superfície dos filmes, como esquematizado na figura 8. As dimensões dos eletrodos usados foram padronizadas com uma “máscara de sombra” e são 7mm de comprimento e 5mm de distância entre os contatos.

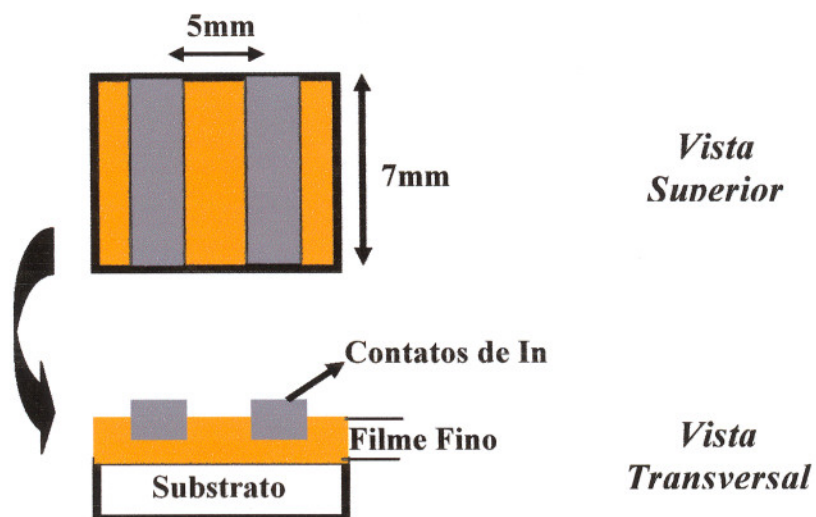


Figura 8 : Ilustração representando a posição dos contatos de In evaporados sobre a superfície dos filmes finos, para a realização das medidas elétricas.

Os contatos foram preparados sobre filmes finos já tratados termicamente, como discutido na seção anterior; contudo, para que ocorresse a difusão dos eletrodos na superfície dos filmes, foram feitos tratamentos térmicos a 150°C por 30 minutos, em atmosfera ambiente.

III – PRINCÍPIOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS CARACTERIZAÇÕES EMPREGADAS:

Os experimentos realizados neste trabalho, foram feitos com o intuito de se caracterizar as propriedades elétricas, estruturais e óticas de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Com as caracterizações usadas buscamos obter subsídios para a compreensão dos fenômenos relevantes ao transporte elétrico no material. Este capítulo apresenta em linhas gerais, alguns princípios teóricos básicos, além do aparato experimental usado nas principais técnicas de caracterização empregadas.

III.1 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA:

As características elétricas de filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ foram investigadas principalmente por experimentos de fotocondutividade a baixas temperaturas, e de resistência em função da temperatura (R_xT) no intervalo de 25-300K. O aparato experimental usado nas medidas era composto de um criostato da APD Cryogenics com circuito fechado de gás Hélio, acoplado a um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics com precisão de 0,05 grau. O sinal elétrico

foi detectado por um eletrômetro modelo 617 da Keithley. Para as medidas de fotocondutividade, a iluminação das amostras foi feita com uma lâmpada de deutério (30 W) acoplada a um monocromador para ultravioleta controlado por um computador. Para uma melhor compreensão, a seguir serão apresentadas algumas considerações teóricas do experimento de fotocondutividade.

III.1.1 – FOTOCONDUTIVIDADE:

Como já mencionado, dióxido de estanho é um semicondutor tipo-n devido à átomos intersticiais de estanho e vacâncias de oxigênio, que agem como doadores de elétrons neste material. Filmes finos de SnO₂ preparados via sol-gel são compostos por uma grande quantidade de cristalitos de dimensões nanoscópicas (3-10 nm), tornando o espalhamento no contorno de grão dos cristalitos fundamental para o transporte elétrico no material. Além disso, no processo de deposição e tratamento térmico dos filmes, oxigênio gasoso (O₂) pode ser adsorvido no contorno de grão, levando a uma diminuição na condutividade elétrica. A variação na condutividade dos filmes de SnO₂ também pode ser afetada pela interação com a luz ultravioleta (região coincidente com excitação da banda de valência para a banda de condução), e pode ser estudada com a realização de experimentos de fotocondutividade.

A base do funcionamento do experimento de fotocondutividade neste trabalho está em incidir luz sobre um material semicondutor, e medir a fotocorrente gerada em função dos fótons incidentes. Teoricamente^[55], quando a luz incide sobre a superfície de um fotocondutor (semicondutor com contatos ôhmicos em seus

terminais), portadores de carga são gerados ou pela transição banda a banda (pares elétron-buraco), ou por transições envolvendo níveis de energia intermediários; resultando num aumento na condutividade elétrica sob iluminação, devido ao aumento no número de portadores.

Assumindo um fluxo estável de fótons colidindo uniformemente sobre a superfície do fotocondutor, o número total de fótons (N_F) que efetivamente chegam sobre a superfície por unidade de tempo, é dado por:

$$N_F = \frac{P_{ot}}{h \nu} \quad (1)$$

Onde : P_{ot} representa a potência da luz incidente por unidade de tempo, e $h\nu$ é a energia do fóton.

Sendo assim, a corrente fotogerada pela absorção da luz incidente em um comprimento de onda λ (correspondente a energia do fóton), é chamada de fotocorrente (I_F) e pode ser descrita como mostra a equação 2^[55].

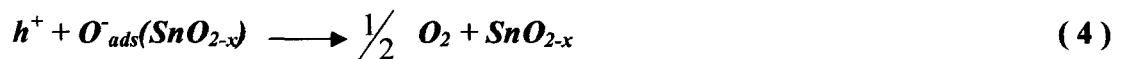
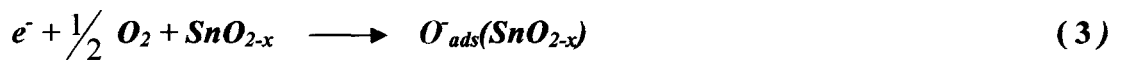
$$I_F = \eta_F \cdot Abs \cdot N_F \quad (2)$$

Onde: η_F é a eficiência quântica da fotocorrente, interpretada como sendo o número de portadores gerados para cada fóton incidente, e Abs representa a absorção (1 – transmitância) do fotocondutor.

Para a aplicação de materiais semicondutores em dispositivos fotodetectores, uma boa eficiência quântica da fotocorrente (η_F) é fundamental. Além disso, o

intervalo de comprimento de onda que a fotocorrente pode ser gerada é limitado e varia de acordo com o material semiconductor usado^[55]. No caso de filmes finos de SnO₂, o comportamento da eficiência quântica do processo de geração da fotocorrente está associado à recombinação de elétrons e buracos com espécies de oxigênio^[56], conforme será abordado com mais detalhes no capítulo IV.

A adsorção de oxigênio em filmes finos de SnO₂, em presença de luz pode ser explicada devido à reações de O₂ com elétrons (e⁻) e buracos (h⁺) gerados pela luz, na superfície e contorno de grão do material policristalino^[57]. As reações destes portadores de carga com oxigênio, podem ser representadas pelas reações mostradas nas equações (3) e (4), respectivamente.



Onde: O⁻_{ads}(SnO_{2-x}) representam átomos de oxigênio adsorvidos, carregados negativamente;
 O₂ representam espécies gasosas de oxigênio; e
 SnO_{2-x} representa o filme não estequiométrico de dióxido de estanho.

Durante o experimento de fotocondutividade se a amostra for mantida sob vácuo, implica que a reação (4) ocorra mais facilmente, pois o oxigênio gasoso é continuamente eliminado do sistema pelo vácuo, diminuindo a probabilidade de ocorrer a reação (3). O efeito global é uma maior concentração líquida de elétrons

para o transporte da corrente elétrica, ou seja, um aumento na condutividade elétrica do tipo-n .

III.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL:

As características estruturais das amostras de SnO₂ e SnO₂:Sb, foram analisadas por técnicas como Difração de Raios X (XRD – “X-Ray Diffraction”) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS – “X-Ray Absorption Spectroscopy”) sendo esta última com o uso de radiação síncrotron. Foram feitas ainda medidas complementares de Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X (XPS – “X-Ray Photoemission Spectroscopy”).

Medidas de XRD foram feitas em filmes finos e xerogéis, buscando obter a presença das fases da estrutura do tipo rutilo^[58], além de investigar o efeito do dopante (Sb) na cristalinidade de SnO₂. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, com o feixe emitido de um cristal de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Para que o equipamento trabalhasse com no máximo 80% da potência permitida, foram usados 40KV de potencial e 20 mA de corrente. O intervalo de varredura (2θ) foi de 20° a 80°.

Pelas análises de XRD, foi possível também fazer uma estimativa do tamanho do grão das amostras, usando a relação de Scherrer^[59], descrita na equação 5.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

Onde: t representa o tamanho médio do grão,

β é o alargamento da linha de difração medida a meia altura da sua intensidade máxima. É medido em radianos, e

k é uma constante de proporcionalidade relacionada à geometria da partícula ($\approx 0,9$)^[59,60]

Além disso, uma análise das propriedades estruturais e eletrônicas das amostras (filmes e xerogéis), foi feita por XAS com o uso de radiação síncrotron, e por medidas de EXAFS (“Extended X-Ray Absorption Fine Structure”) e XANES (“X-Ray Absorption Near Edge Structure”). Estas medidas foram feitas no intuito de investigar a ordem local em torno do átomo de Sn, bem como de verificar o estado de oxidação de Sb presente nas amostras. As caracterizações por XAS, foram feitas no LURE (“Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Électromagnétique”), em Orsay na França e, no HASYLAB (“Hamburg Synchrotron Radiation Laboratory”), em Hamburgo na Alemanha. No LURE, os experimentos foram feitos na estação experimental D44, instalada no anel de armazenamento DCI (1,85 GeV e 300 mA). No HASYLAB, foram realizados nas estações RÖMO II (EXAFS) e E4 (XANES), localizadas no anel de armazenamento DORIS III.

Em medidas de EXAFS, os dados foram coletados usando um monocromador com um duplo cristal de Si (311) no modo transmissão, para a borda K do Sn (29200eV). Já para a borda K do Sb (30400eV), os dados foram coletados no modo fluorescência, usando um detector de estado sólido de Ge. Várias aquisições (de 5 a 10 espectros) foram necessárias para se obter sinais da borda do dopante (Sb). Para

os experimentos de XANES, analisando a borda L_1 do Sb (4698 eV), utilizou-se um monocromador com um duplo cristal de Si (111) e as medidas foram feitas em filmes finos (feitos por PI e PII) e xerogéis de SnO_2 dopados com concentrações variadas de Sb.

De uma maneira geral, o experimento de EXAFS é uma técnica usada para se caracterizar materiais independente de cristalinidade dos mesmos. Além disso, análises do estado de oxidação do Sb, feitas por XANES, são importantes para entender o comportamento elétrico de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Pelo fato de XAS não ser um método de caracterização convencional, na seção III.2.1 serão apresentados alguns princípios fundamentais envolvidos nesta técnica.

As análises de XPS, feitas em filmes finos de $\text{SnO}_2:9,0\% \text{ Sb}$, foram obtidas usando um espectrômetro comercial (VG – ESCA 3000) com radiação MgK_α (1256,6eV) e, uma resolução de energia de aproximadamente 0,8eV. A escala de energia foi calibrada usando o nível de Fermi e o pico em 284eV de Carbono 1s (C 1s).

III.2.1 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS):

O princípio físico que descreve a espectroscopia de absorção de raios X, é a produção de fotoelétrons quando fótons de raios X são absorvidos pela matéria. O método de XAS se baseia em medir o coeficiente de absorção μ de uma amostra, em função da energia E da radiação incidente^[61].

Para um átomo qualquer, o coeficiente de absorção μ apresenta aumentos bruscos à certos valores de energia, chamados bordas de absorção ou energia de Fermi E_0 . O valor de E_0 depende da natureza do átomo em questão. Quando fótons com esta energia incide sobre o elemento, ocorre a ejeção do fotoelétron, ou seja, uma transição eletrônica de um nível interno (1s para a borda K, 2s para a borda L_1 , 2p para a borda L_2 ou L_3) para um estado excitado^[62]. Para se ter sinais adequados deste efeito é necessário o uso de uma fonte de alta intensidade de raios X, com energia suficiente, daí o uso de radiação síncrotron para experimentos de XAS. As fontes de radiação síncrotron produzem raios X acelerando pulsos de elétrons a uma velocidade próxima a da luz, polarizados em um anel circular.

Os principais modos de detecção usados em XAS são transmissão ou fluorescência. Por transmissão, a intensidade medida (I) é a atenuação do feixe de raios X incidente (I_0) devido a absorção do mesmo pela amostra, como esquematiza a figura 9. O coeficiente de absorção neste caso é definido pela Lei de Beer-Lambert^[63], como mostra a equação 6.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu x) \quad (6)$$

Onde x é a espessura da amostra.

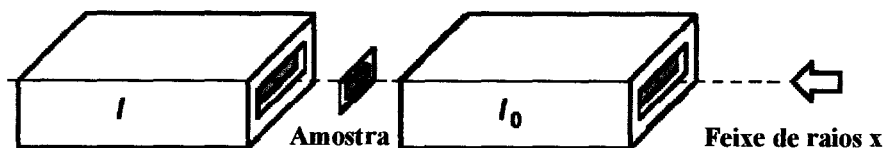


Figura 9 : Representação esquemática de XAS no modo transmissão, onde o feixe de raios X é detectado por duas câmaras ionizadas colocadas antes (detecta o feixe incidente I_0) e depois (detecta o feixe transmitido I) da amostra.

O modo de detecção por fluorescência é mais usado em análises de amostras diluídas, ou seja, onde se tem uma menor concentração de átomos absorvedores. No caso, por exemplo de amostras dopadas, utiliza-se fluorescência para se monitorar o dopante, por este se apresentar em baixa quantidade no material. O número de fótons emitidos por fluorescência é diretamente proporcional ao número de buracos criados nas camadas internas dos átomos absorvedores irradiados, isto é, proporcional à absorção de raios X. Sendo assim, a intensidade de luz proveniente da produção de fótons fluorescentes (I) é descrito na equação (7) e, uma representação esquemática de XAS no modo fluorescência por ser visto na figura 10.

$$I = I_0 (1 - \exp(-\mu x)) \quad \text{ou} \quad \mu x \cong \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

Onde: x é espessura da amostra,
 μ é o coeficiente de absorção, e
 I_0 é a intensidade da radiação incidente

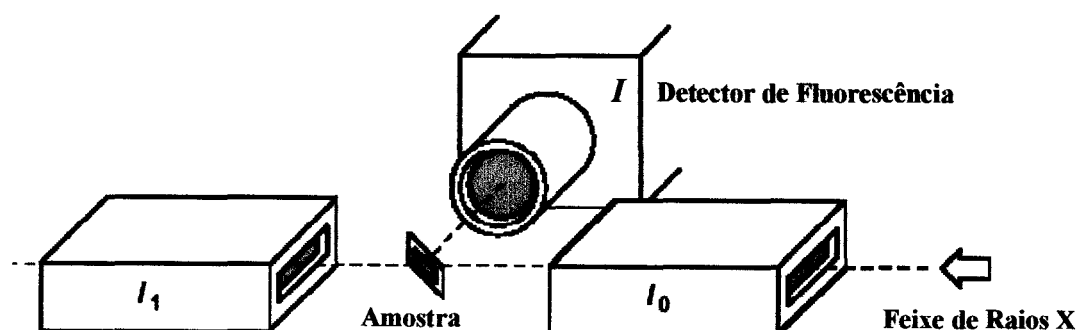


Figura 10 : Representação esquemática de XAS no modo fluorescência, onde o detector de fluorescência é usualmente um detector do estado sólido orientado a 90° do feixe.

Independente do modo de detecção, o espectro de absorção de raios X é normalmente plotado como μ em função de E (em eV), como está esquematizado na figura 11.

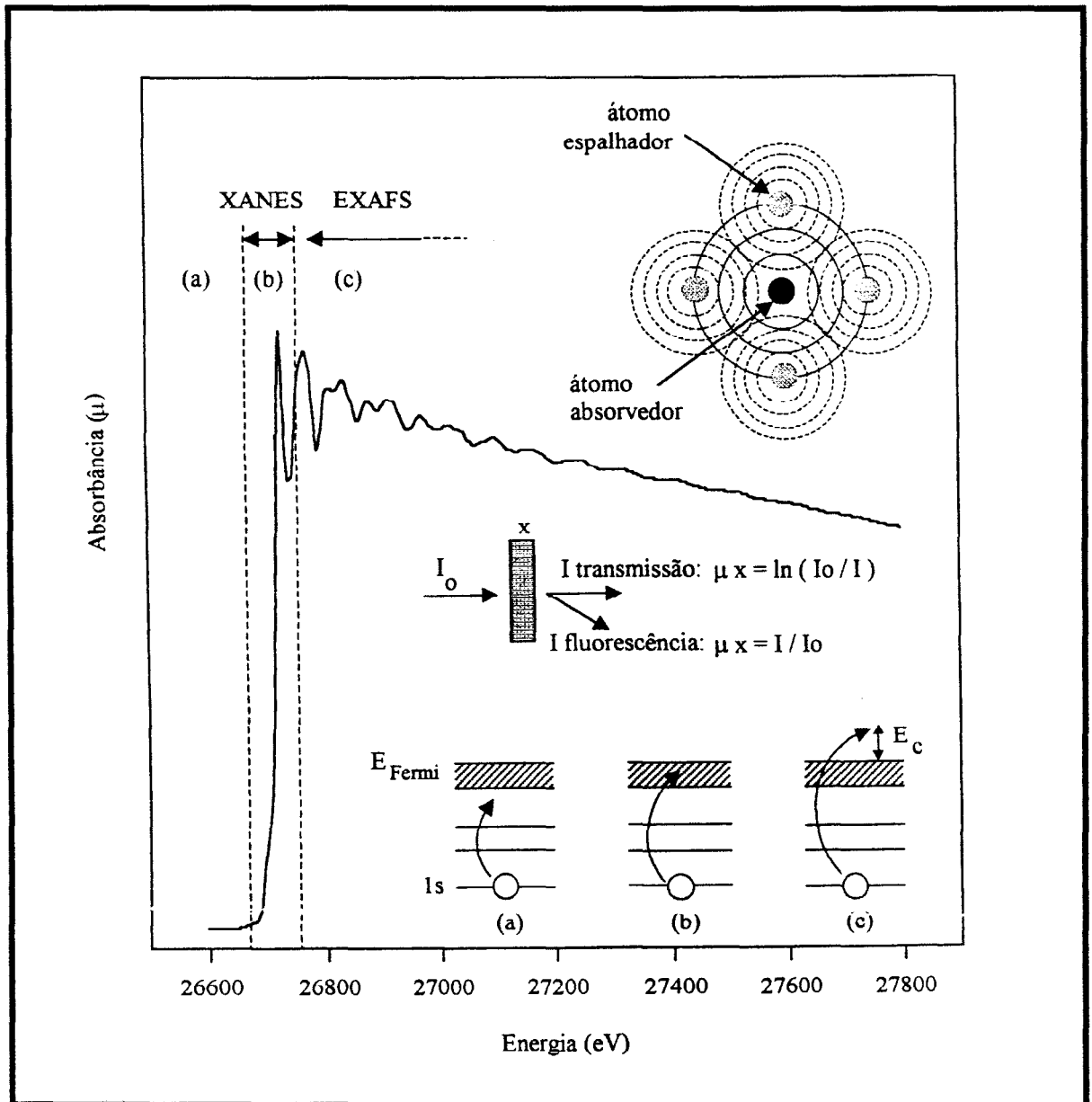


Figura 11 : Esquema de um espectro de absorção de raios X de um átomo absorvedor qualquer(adaptado da ref.62). A figura mostra uma representação da medida de XAS, especificando a região próxima a borda de absorção (XANES) e a região mais distante da borda (EXAFS).

Na figura 11, podem ser vistas três regiões distintas. Em (a), os fótons não são absorvidos pelo nível 1s, pois não são suficientemente energéticos. Na região (b) da figura, os fótons têm energia da ordem de E_0 correspondente aos elétrons 1s, a absorção aumenta exponencialmente devido à excitação dos elétrons de seu estado fundamental para um estado eletrônico excitado. A investigação desta região, conhecida como XANES, fornece informações sobre a estrutura eletrônica do átomo estudado. Em (c), região de EXAFS, o fotoelétron é ejetado para o contínuo com energia cinética E_c , dada por:

$$E_c = h\nu - E_0 \quad (8)$$

Onde : $h\nu$ é a energia do fóton incidente.

De acordo com a relação de de Broglie, o comprimento de onda do fotoelétron é:

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} \quad (9)$$

Onde: h é constante de Planck, e
 p_e é o momento do fotoelétron.

Num intervalo $E_0 + 50 \text{ eV} < E_c < E_0 + 1000 \text{ eV}$, a energia cinética do fotoelétron é suficientemente alta para que ele seja considerado como livre, e relacionado a um vetor de onda k ($=2\pi/\lambda_e$) da maneira descrita na equação 10.

$$E_c = \frac{p_e^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (10)$$

Onde : m é a massa do elétron, e

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ (constante)}$$

Nesta região de energia, há oscilações no espectro do coeficiente de absorção (figura 11 c) com magnitude de cerca de 10% da absorção na região de energia pós a borda. Estas oscilações, chamadas de oscilações EXAFS, relacionam o efeito de interferência da função de onda do fotoelétron, proveniente do átomo absorvedor com o espalhamento da mesma pelos átomos vizinhos^[61]. A figura 12 esquematiza o processo de interferência que dá origem às oscilações EXAFS. A análise destas oscilações fornece informações estruturais sobre a vizinhança do átomo absorvedor, tais como a distância, a natureza e o número de átomos vizinhos, além do grau de desordem térmica e estatística nas camadas de átomos que cercam o absorvedor^[64]. A medida de EXAFS tem um alcance de 6Å ao redor de cada espécie absorvedora.

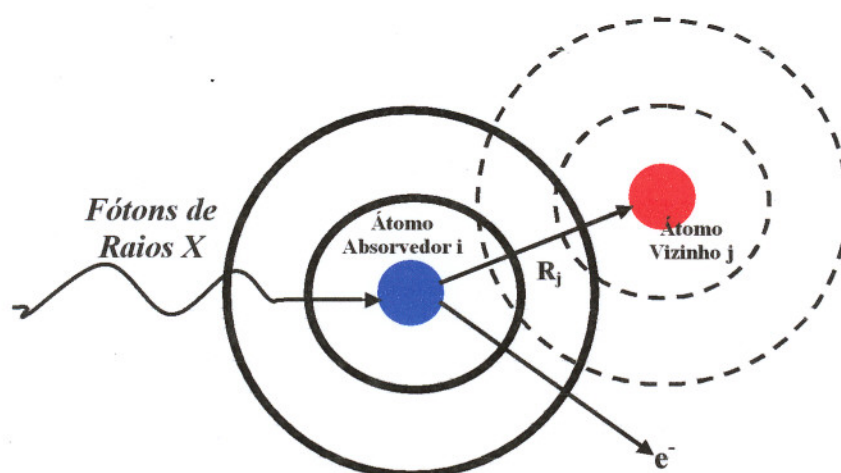


Figura 12 : Esquemática do processo EXAFS, ilustrando um elétron (e^-) emitido espalhado por um átomo vizinho j a uma distância R_j do átomo absorvedor i . (adaptado da ref. 61).

No caso de um gás monoatômico, o átomo está isolado e a diminuição de μ após a borda de absorção é monótona, não apresentando oscilações. Alguns aspectos do formalismo e das principais etapas envolvidas na extração do sinal EXAFS, serão apresentados com mais detalhes no APÊNDICE deste trabalho.

De uma forma geral, neste trabalho os dados de EXAFS foram analisados pelo software “EXAFS pour le Mac”^[65], que propicia a investigação do sinal EXAFS (χ) em função do vetor de onda k do fotoelétron. Um espectro típico de EXAFS da borda K do Sn medido para uma referência de SnO₂ cristalino, pode ser visto na figura 13. Dados como as distâncias interatômicas (R) são influenciadas pela frequência das oscilações e, informações sobre o número de vizinhos (N) e o grau de desordem térmica e estatística (σ) têm influencia da amplitude das oscilações EXAFS.

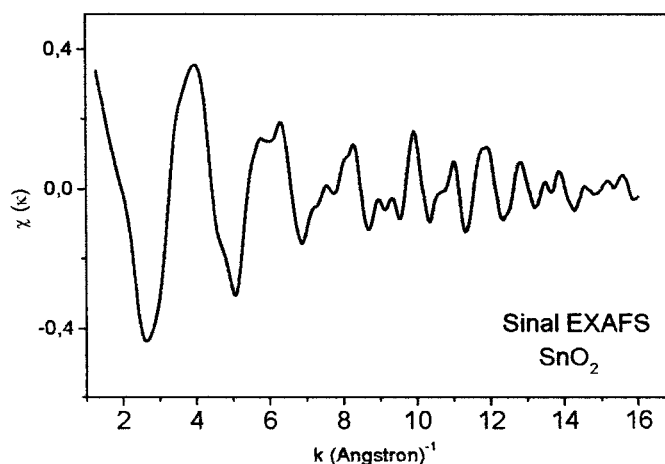


Figura 13 : Sinal EXAFS $\chi(k)$ em função do vetor de onda k para a borda K do Sn em SnO₂. Através da análise das oscilações EXAFS é possível se determinar a distância entre os átomos absorvedor e vizinhos (frequência), além do número de vizinhos e desordem do sistema ao redor do átomo absorvedor (amplitude).

Em trabalho reportado no início dos anos 70^[66], é enfatizado que o espectro EXAFS pode ser descrito por uma equação no espaço k (vetor de onda) e que esta

poderia ser invertida, obtendo-se desta forma as distâncias R_i entre o átomo absorvedor e seus vizinhos, o número de átomos vizinhos e a largura de cada camada ao redor do átomo absorvedor a partir desta análise. Particularmente neste trabalho citado, foi calculada a transformada de Fourier, no espaço k , do espectro EXAFS do germânio amorfo e cristalino, mostrando que os picos das transformadas de Fourier correspondiam às várias camadas atômicas. Neste contexto, em análises EXAFS é usual se fazer uma transformada de Fourier (TF) do sinal obtido, para se verificar as esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor.

No caso de SnO_2 ^[67,68], a TF obtida na borda K do Sn apresenta dois picos principais, relacionados a primeira esfera de coordenação entre Sn-O e a segunda esfera de coordenação entre Sn-Sn, como está esquematizado na figura 14.

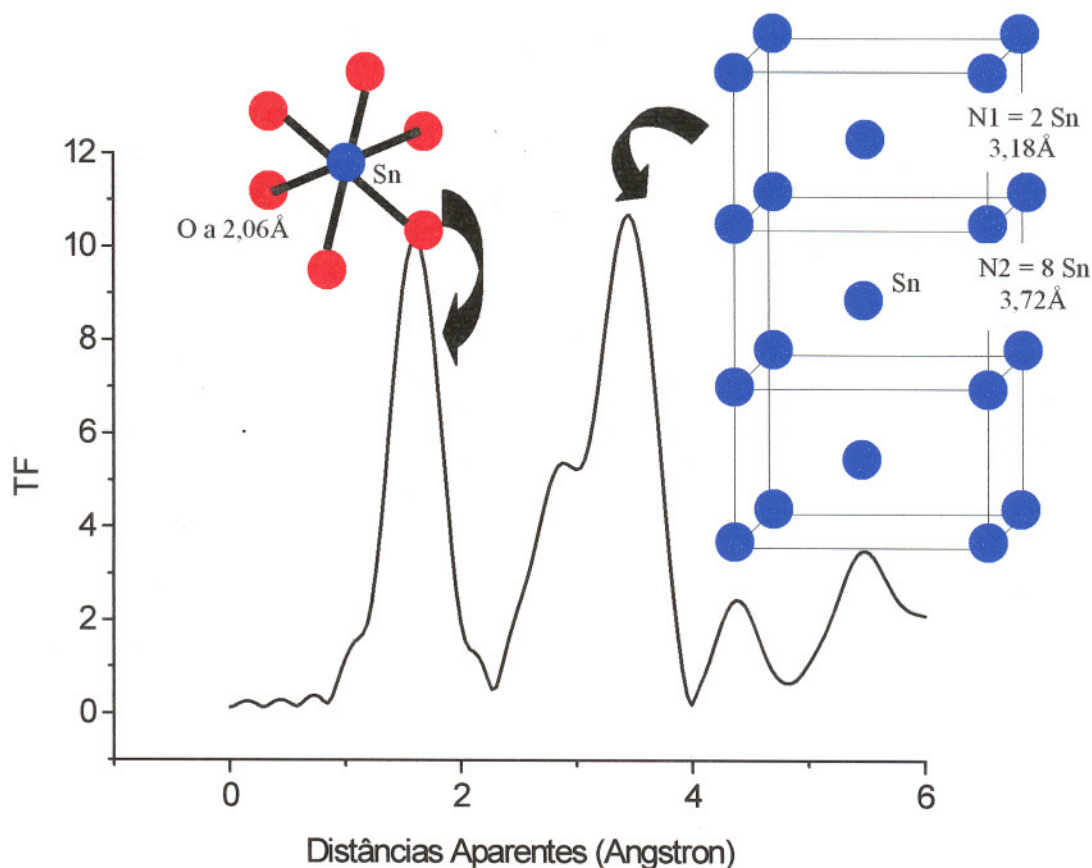


Figura 14 : Representação da Transformada de Fourier do sinal EXAFS da borda K do Sn para SnO_2 .

Na figura 14, o primeiro pico tem intensidade máxima em cerca de $1,6\text{\AA}$, correspondente a coordenação com oxigênio a distância de $2,06\text{\AA}$ do Sn. Já o segundo pico têm intensidades máximas à $2,8\text{\AA}$ e $3,4\text{\AA}$, correspondentes às distâncias dos primeiros e segundos átomos vizinhos de Sn, localizados respectivamente à $3,18\text{\AA}$ e $3,72\text{\AA}$. O desvio sofrido nas distâncias aparentes obtidas pela TF, em relação as distâncias interatômicas, tem relação com a desordem do sistema. Esta desordem é interpretada como uma incerteza nas distâncias interatômicas esperadas, responsáveis por uma atenuação das oscilações dos espectros EXAFS, uma vez que os átomos não se encontram em uma posição bem definida, mas sim distribuídos em torno de uma distância média ao redor do átomo central (absorvedor).

Informações estruturais como a distância R entre o átomo absorvedor e os vizinhos, o grau de desordem térmica e estatística do sistema ou Debye-Waller (σ), além da natureza e do número N de átomos vizinhos, podem ser obtidas através de ajustes dos sinais EXAFS. Estes ajustes são feitos por uma simulação numérica^[65] em duas etapas. Primeiro, isola-se apenas o sinal EXAFS relativo a primeira esfera de coordenação (distâncias aparentes entre $1,1$ e $2,1\text{\AA}$ no caso da figura 14) através de um filtro no espaço direto (transformada inversa de Fourier da região selecionada), e então realiza-se ajustes numéricos das oscilações obtidas no filtro, entre a curva teórica e a curva experimental.

A figura 15 mostra uma representação do filtro na TF e do sinal EXAFS obtido para a primeira esfera de coordenação da borda K do Sn de SnO_2 . Quando o ajuste numérico das oscilações obtidas é adequado em fase e amplitude das oscilações, se obtém os parâmetros estruturais (N , R e σ) relativos a esta esfera de coordenação. Na segunda etapa, o filtro é feito no segundo pico da TF (figura 14) entre $2,3$ e $3,9\text{\AA}$ para isolar a contribuição da segunda esfera de coordenação. Neste

caso, os ajustes numéricos são mais complexos e feitos mantendo-se alguns parâmetros da primeira esfera de coordenação fixos.

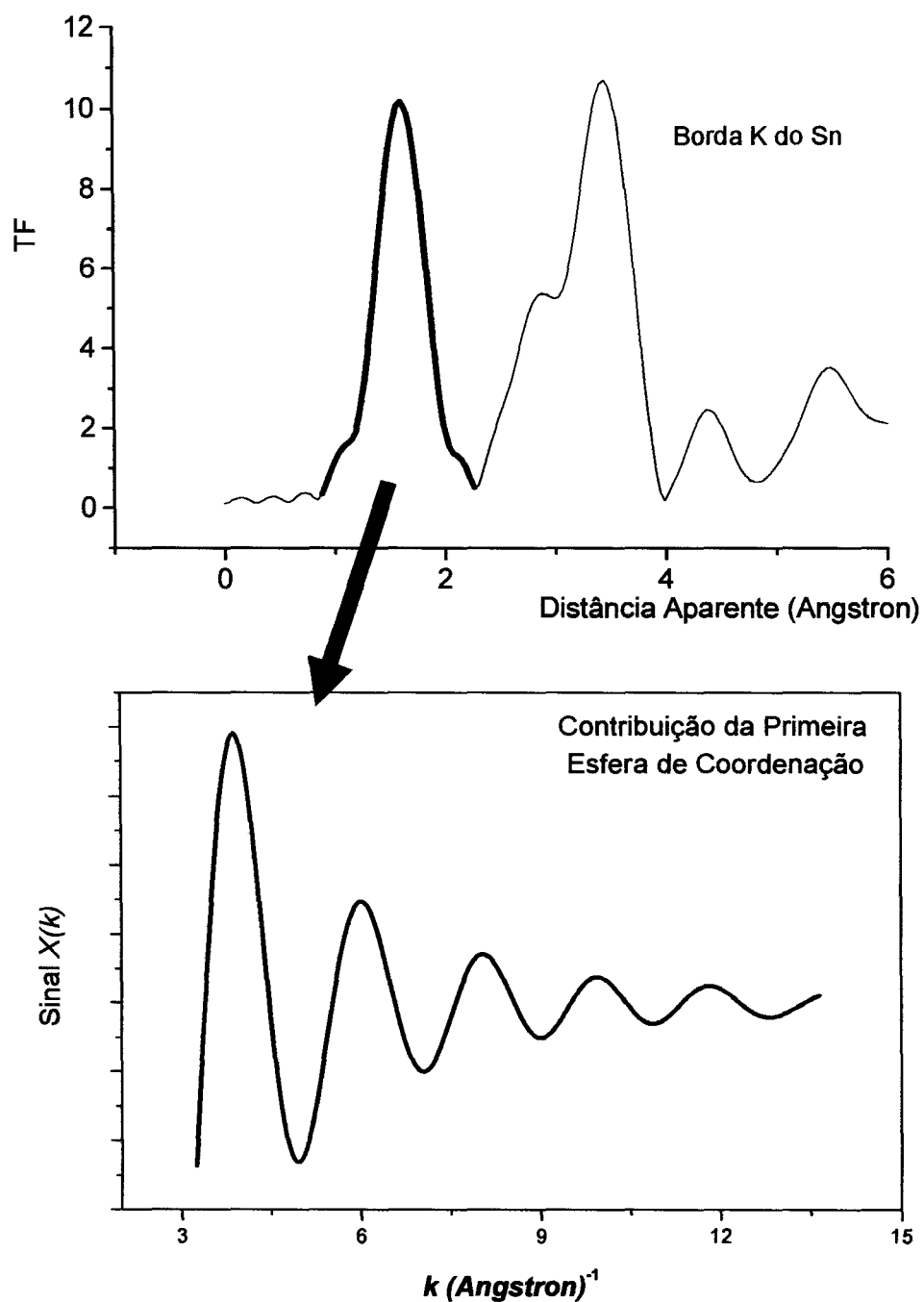


Figura 15 : Representação do filtro na TF e do sinal EXAFS obtido para o estudo da contribuição da primeira esfera de coordenação da borda K do Sn de SnO_2 . Neste caso, a amostra usada foi uma pastilha de SnO_2 .

O sinal EXAFS definido como $\chi(k)$ está relacionado a soma de oscilações senoidais para cada camada de vizinhos ao redor do átomo absorvedor, e é dado por^[68,69]:

$$\chi(k) = \sum_J \frac{N_J A_J(\pi, k)}{k R_{iJ}^2} e^{-2\sigma^2/k^2} e^{-2R_{iJ}/\lambda(k)} \text{sen}(2kR_{iJ} + \phi_{iJ}(k)) \quad (11)$$

Onde são definidos parâmetros estruturais e parâmetros eletrônicos:

Parâmetros Estruturais:

N_J - número de vizinhos na camada J ao redor do absorvedor i ,

R_{iJ} - distância entre átomos da camada J e o absorvedor i ,

σ - Debye Waller – representa a desordem térmica e estatística na camada J .

Parâmetros Eletrônicos:

$A_i(\pi, k)$ e $\phi_{iJ}(k)$ – representam respectivamente as funções de amplitude e fase em virtude do par absorvedor i e do retroespalhador j .

$\lambda(k)$ - livre caminho médio do fotoelétron ejetado.

Para os ajustes numéricos, os parâmetros eletrônicos são conhecidos e mantidos fixos. Assim a curva teórica nas simulações é obtida usando funções de fase e amplitude para cada esfera de coordenação estudada, tabeladas por Teo e Lee^[70]. Estes valores tabelados são simulados para uma referência de SnO₂ (da borda K do Sn) e nos fornece os parâmetros estruturais esperados para cada esfera de coordenação.

III.2.2 – Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X (XPS)

A técnica de XPS foi desenvolvida inicialmente pelo grupo do professor Kai Siegbahn, em Uppsala na Suécia, nas décadas de 40 e 50, tendo sido denominada ESCA (“*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*”) ou Espectroscopia eletrônica para análises químicas. Este trabalho culminou com o prêmio Nobel em física concedido a Siegbahn em 1981 (ver ref.*).

Em espectroscopia de fotoemissão de raios X, uma fonte de radiação é usada para ejetar elétrons de uma amostra, fornecendo análises químicas da superfície desta amostra, já que a energia de emissão é uma característica de cada elemento químico. As fontes convencionais na medida de XPS são raios X moles ($h\nu = 1486,6$ e $1253,6\text{eV}$ para as linhas K_{α} de Al e Mg, respectivamente). O rápido desenvolvimento na instrumentação, interpretação dos resultados e aplicações fez de XPS uma das mais poderosas técnicas espectroscópicas de superfícies existentes, sendo hoje empregada nas análises de vários tipos de amostras tais como: metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores (na forma de pós e filmes finos) e outros. De uma maneira geral, a técnica de XPS fornece informações importantes a respeito das composições químicas das superfícies destes materiais de forma qualitativa, como foi feito neste trabalho, ou quantitativa.

* www.uksaf.org/tech/xps.html

III.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ÓTICA:

Para a caracterização ótica das amostras, foram realizadas medidas de transmitância em um vasto intervalo de comprimento de onda, ou seja, do ultravioleta ao infravermelho. As medidas foram feitas em filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, sendo analisado o efeito do dopante nas propriedades óticas do material. Além disso, medidas de absorção ótica no intervalo de 200-900nm, foram usadas para a determinação do valor da transição de banda proibida (“gap”) do material.

Os dados experimentais foram coletados a temperatura ambiente, usando espectrofotômetros Cary 300 (200-900nm), Cary (800-2500nm) e, Nicolet (2500-4500nm); tornando assim, as análises possíveis no intervalo de 200nm a 4500nm.

III.3.1 – TRANSMISSÃO ÓTICA NO INFRAVERMELHO:

Filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, como já citado, são caracterizados por uma alta transparência ótica (cerca de 90% de transmitância da luz visível). É bem conhecido^[21], que na região do infravermelho ocorre uma diminuição da transmitância de SnO_2 com o aumento da concentração de Sb, fato este relacionado ao aumento na reflexão ótica do material nesta região, proporcional a dopagem.

Segundo Shanthi et al.^[19], a magnitude da reflexão depende de diversos fatores tais como a mobilidade elétrica, a concentração de portadores e a topografia

da superfície dos filmes. No estudo feito por estes autores, a introdução de Sb em filmes de SnO₂ feitos pela técnica “spray pirólise”, promove um aumento na reflexão nesta região relacionado principalmente, à variações da rugosidade na superfície dos filmes e ao aumento na concentração de portadores promovida pelo dopante.

O aumento na reflexão no infravermelho, pode ser interpretado usando a teoria clássica de Drude do gás de elétrons^[71], que de forma geral, relaciona este fenômeno com o aumento da concentração de portadores. Em filmes com altas concentrações de portadores (cerca de 10²⁰ cm⁻³), pode ocorrer o fenômeno de ressonância plasma, onde a propagação (transmitância) ou reflexão da radiação incidente, está relacionada a constante dielétrica complexa $\epsilon(\omega)$ da forma mostrada na equação 12^[71].

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \quad (12)$$

Onde: ω_p e λ_p representam respectivamente, frequência e comprimento de onda da oscilação plasma, e

ω e λ representam respectivamente, frequência e comprimento de onda da radiação incidente.

A frequência de ressonância plasma (ω_p) é dada por^[4]:

$$\omega_p^2 = (4 \pi N e^2) \cdot (\epsilon_m \epsilon_0 m^*)^{-1} \quad (13)$$

Onde : N é a concentração de elétrons livres,

ϵ_m e ϵ_0 representam respectivamente, a constante dielétrica do meio e do vácuo, e m^* é a massa efetiva do elétron.

Se $\lambda < \lambda_p$, a constante dielétrica complexa (dada pela equação 12) é positiva e as soluções da equação de onda tornam-se oscilatórias, assim a radiação pode se propagar. Contudo, se $\lambda > \lambda_p$, $\epsilon(\omega)$ é negativo e as soluções da equação de onda decaem exponencialmente, e a radiação não pode se propagar através dos filmes, sendo assim esperada uma alta reflexão.

Neste trabalho de doutorado, nós usamos a teoria de Drude para estimar a concentração de portadores nas amostras, uma vez que pelas medidas de transmitância no infravermelho próximo, foi observada uma diminuição na transmitância (aumento na reflexão) dependente da concentração de Sb nesta região. Esta estimativa foi feita com o intuito de compreender a influência do dopante na condutividade elétrica dos filmes, comparando os valores obtidos com os das caracterizações elétricas feitas. Isto será melhor discutido no capítulo VI desta tese.

IV – INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE SnO₂

Este capítulo apresenta uma avaliação de alguns fatores que modificam as propriedades elétricas de filmes finos de SnO₂, principalmente relacionados ao efeito da dopagem com Sb (seção IV.1) e a influência da luz ultravioleta na condutividade (seção IV.2).

As propriedades elétricas de filmes finos de SnO₂ produzidos via “sol-gel dip-coating” (SGDC), dependem fundamentalmente na morfologia e estequiometria das camadas depositadas, além da natureza e concentração de átomos dopantes. Segundo Aegerter et al.^[72], o pequeno tamanho dos cristalitos (média de 6nm) e a estrutura de poros observada em camadas simples feitas por SGDC, levam a uma menor mobilidade eletrônica e conseqüentemente, uma maior resistividade elétrica quando comparadas à camadas feitas por outras técnicas. Com o aumento do número de camadas depositadas via SGDC (múltiplas camadas), ocorre a formação de um material mais denso (menos poroso), resultando numa diminuição da resistividade elétrica.

Além de parâmetros da técnica de preparação, fatores como a dopagem com Sb e, a adsorção de oxigênio na superfície e contorno de grão dos cristalitos, influenciam as propriedades elétricas dos filmes finos de SnO₂. Uma discussão

destes fatores, será apresentada a seguir, mostrando os resultados obtidos nas caracterizações elétricas feitas.

IV.1 – EFEITO DA DOPAGEM COM Sb:

Para que tivéssemos certeza que o efeito medido fosse do SnO_2 e não do contato elétrico, procedeu-se uma investigação do comportamento dos contatos de In, evaporados nas amostras para se efetuar as medidas de caracterização elétrica. Os resultados obtidos por medidas de corrente em função da voltagem aplicada, feitas à temperatura ambiente em filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2:9,0\% \text{ Sb}$ podem ser vistos respectivamente, nas figuras 16 e 17.

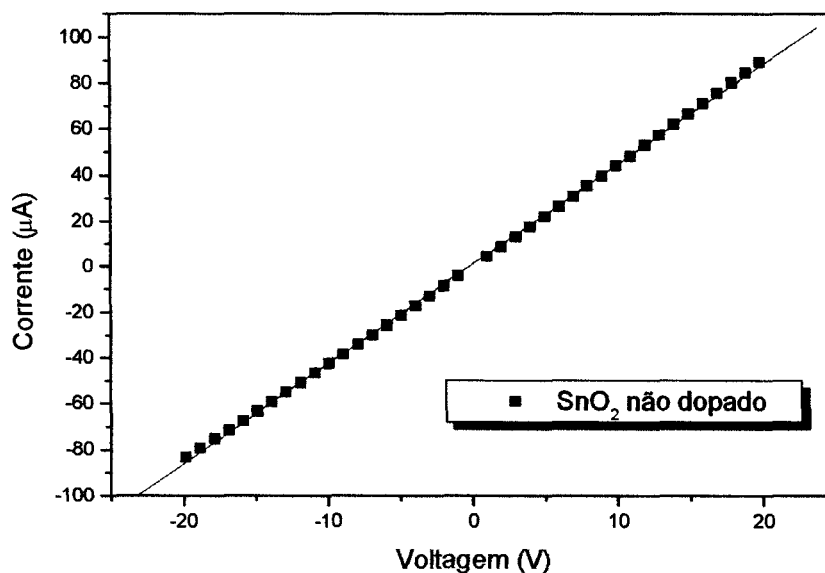


Figura 16 : Medida de Corrente x Voltagem para SnO_2 , mostrando que os contatos são ôhmicos, pelo comportamento linear da curva, e com resistência desprezível comparado com a amostra.

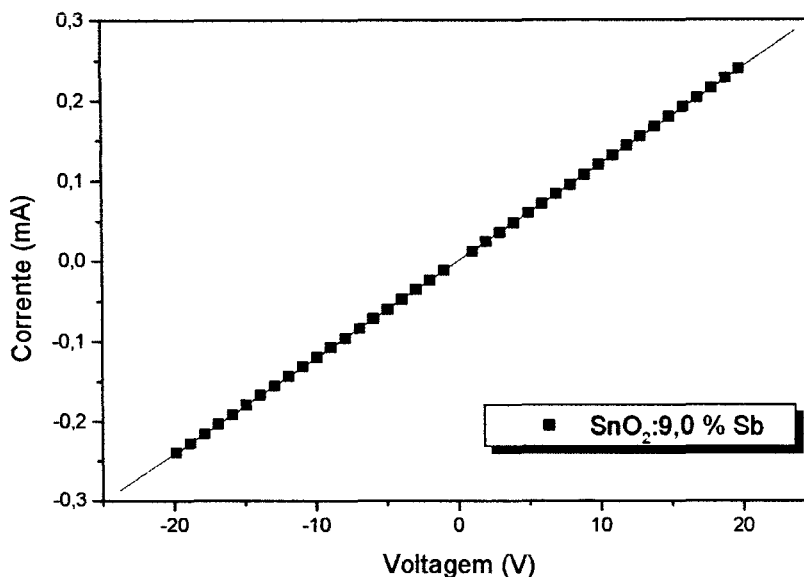


Figura 17 : Medida de Corrente x Voltagem para SnO₂ dopado com 9,0% de Sb, mostrando que os contatos são ôhmicos.

O aspecto linear das curvas apresentadas nas figuras 16 e 17, indicam a presença de contatos ôhmicos nas amostras, independente da concentração de dopante. Além disso, a resistividade obtida à temperatura ambiente para a amostra não dopada é de 9,6 Ωcm e, para amostra dopada com 9% de Sb é de $3,5 \cdot 10^{-2}$ Ωcm, mostrando uma melhora na condutividade elétrica dos filmes com a introdução de Sb.

Para tentar entender melhor a influência da temperatura e o efeito do Sb na condutividade dos filmes, foram feitas medidas de resistência em função da temperatura (25-300K) para filmes de SnO₂ e SnO₂:9,0 %Sb, ambos com 10 depósitos feitos por PII, e SnO₂:4,0% Sb feito com 30 camadas depositadas por PI; os resultados podem ser vistos na figura 18. A figura mostra a resistividade calculada através das medidas de resistência e parâmetros das amostras como espessura dos

filmes (cerca de 300nm obtida de medidas de MEV^[44]), comprimento do contato (7mm) e distância entre os contatos de In (5mm). Como pode ser observado pela figura, a introdução de 9,0%Sb promoveu uma melhora de duas ordens de grandeza na condutividade do material, embora a resistividade ainda seja alta. A dopagem melhora a concentração de elétrons livres, aumentando a condutividade elétrica. Além disso, pode ser visto na figura, que a resistividade diminui com o aumento da temperatura, comportamento semelhante ao reportado na literatura^[40] e típico de um semicondutor.

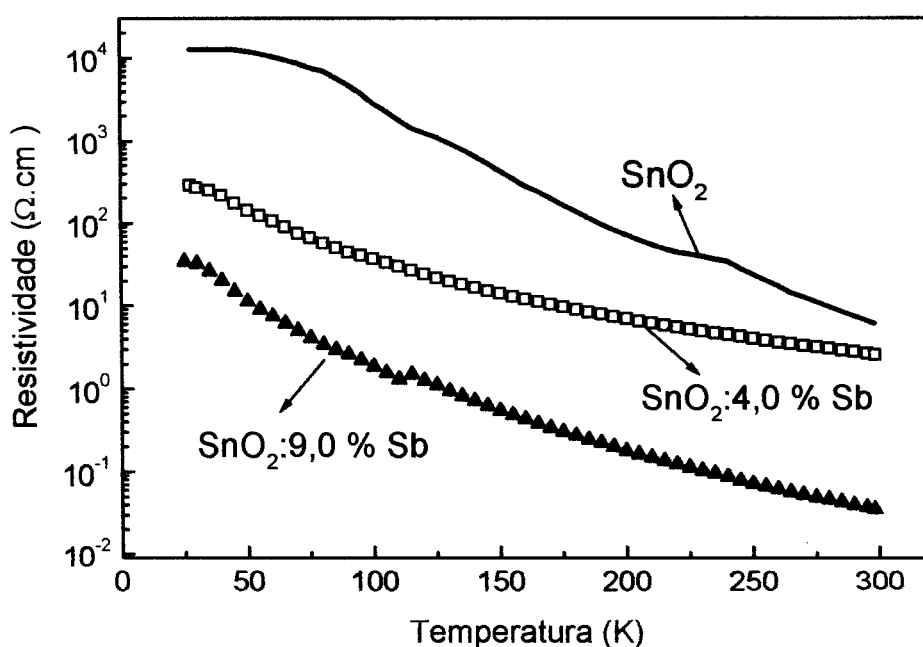


Figura 18: Resistividade em função da Temperatura, mostrando a influência de Sb na condutividade de SnO₂. A figura mostra que a introdução do dopante, promove uma diminuição na resistividade do material, ou seja, melhora a condutividade do mesmo. Além disso, a figura mostra que a resistividade aumenta com a diminuição da temperatura, comportamento este, típico de um material semicondutor.

Um gráfico de Arrhenius destas curvas, pode ser visto na figura 19. Pela figura podem ser observadas regiões distintas nas curvas de todas as amostras que corresponderiam a diferentes níveis internos no “bandgap”. Na figura traçamos retas para representar o nível mais profundo ionizado a altas temperaturas ($T > 100\text{K}$). Com o aumento da temperatura a energia térmica faz com que elétrons dos níveis mais rasos sejam liberados primeiro para a banda de condução pois possuem menor energia de ativação^[73]. A medida que a temperatura continua aumentando os elétrons dos níveis mais profundos vão sendo liberados^[73,74], dando o comportamento linear nas proximidades da temperatura ambiente, que permite a avaliação da energia pelo gráfico de Arrhenius apresentado. Neste contexto, as energias de ativação foram calculadas apenas para regiões de altas temperaturas com níveis mais profundos como dominantes, como esquematizado na figura 19.

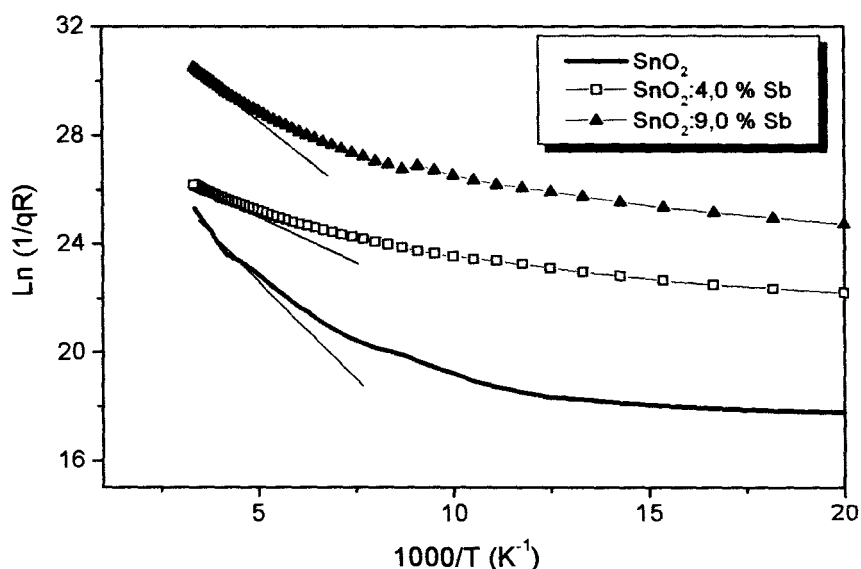


Figura 19: Gráfico de Arrhenius para a estimativa da energia de ativação dos níveis dominantes, em filmes finos de SnO_2 , $\text{SnO}_2:4,0\% \text{ Sb}$ e $\text{SnO}_2:9,0\% \text{ Sb}$. Para a amostra não dopada a energia de ativação é de 96meV , correspondente ao nível de vacâncias de oxigênio; para os filmes dopados com 4% e 9% Sb, a energia de ativação é estimada respectivamente, em 43meV e 62meV .

Pela figura 19, as energias de ativação resultantes para os níveis mais profundos são de 96meV para a amostra não dopada, 43meV para SnO₂:4,0%Sb e, 62 meV para a amostra de SnO₂:9%Sb. O nível profundo encontrado na amostra de SnO₂ está de acordo com o nível de vacâncias de oxigênio^[3,75], já os níveis mais profundos encontrados nas amostras dopadas provavelmente estão relacionados a defeitos promovidos pela introdução de Sb ou ainda ao fenômeno de adsorção de oxigênio no contorno de grão do material. Os níveis obtidos nas amostras dopadas não sugerem uma relação com níveis simples doadores ionizados de Sb, já que se isto ocorresse, um aumento na concentração de Sb (de 4,0% para 9,0%Sb) resultaria em uma diminuição nos valores dos níveis proporcional à adição de dopagem; uma vez que é esperado um deslocamento do nível de Fermi para mais próximo da banda de condução^[55], resultando num aumento na concentração de elétrons com a dopagem, o que aparentemente é observado.

Conforme será visto no capítulo VI, a concentração média de portadores nas amostras dopadas é da ordem de 10^{20} cm^{-3} , o que deveria resultar em semicondutores completamente degenerados; ou seja, neste caso a variação da resistividade com a temperatura seria mínima. Contudo, em filmes finos feitos por SGDC o mecanismo de espalhamento eletrônico na região do contorno de grão é determinante para a condutividade elétrica^[17] e esta região apresenta muitos defeitos, contribuindo para uma baixa mobilidade eletrônica.

A fotoexcitação das amostras, pode promover a liberação de elétrons presentes em níveis intermediários encontrados, além de pares elétron-buraco, como será discutido a seguir.

IV.2 – INFLUÊNCIA DA LUZ ULTRAVIOLETA NA CONDUTIVIDADE DOS FILMES:

Ainda buscando um melhor entendimento do comportamento elétrico dos filmes finos de SnO_2 , foi feito um estudo da fotoexcitação de SnO_2 à baixas temperaturas, usando o quarto harmônico de um laser Nd:YAG (linha 266 nm). Esta linha tem energia acima do “bandgap” e promove a geração de pares elétron-buraco, que recombina com oxigênio adsorvido no contorno de grão, influenciando a condutividade do material^[76].

O efeito da irradiação com um laser de Nd:YAG pulsado acoplado com duplo cristal dobrador (linha 266nm), sobre a resistividade de um filme de SnO_2 não dopado em função do tempo, à temperaturas de 200K e 70K, pode ser visto na figura 20. A figura mostra que com a ação do laser, a condutividade chega a aumentar cerca de 40 vezes até ocorrer uma saturação.

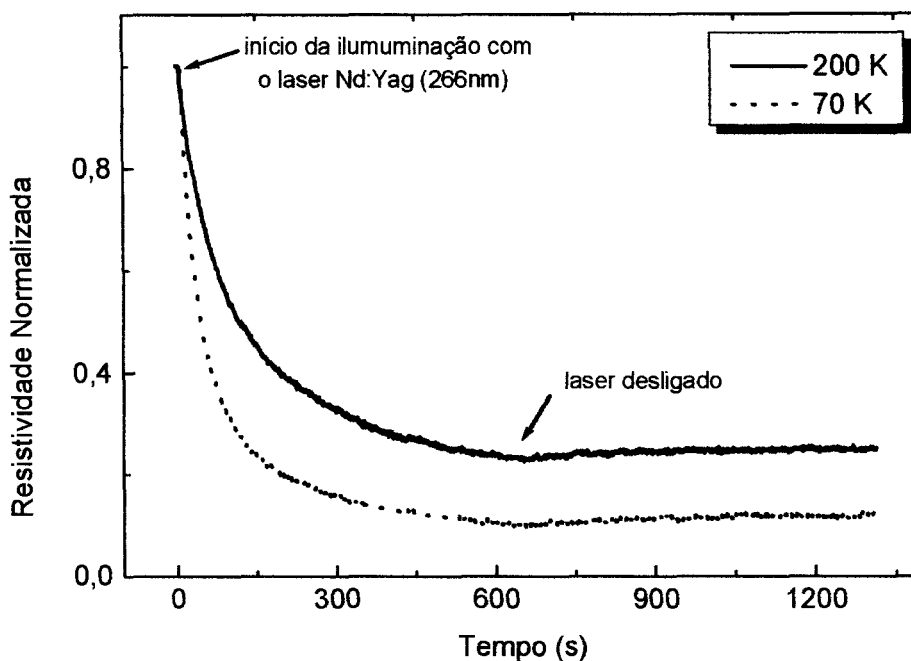


Figura 20 : Resistividade em função do Tempo, para um filme de SnO₂ não dopado sob a ação de um laser de Nd:YAG (266 nm). A figura mostra que o efeito da linha do laser sobre o filme é de aumentar em até 40 vezes a condutividade do mesmo, até praticamente saturar. Após a remoção do laser, a resistividade permanece a mesma, sendo alterada apenas com a variação da temperatura.

Como mostra a figura 20, mesmo após a iluminação ser removida, a resistividade permanece praticamente inalterada. A resistividade é alterada somente com a variação da temperatura, e retorna a seu valor inicial após algumas horas mantida à temperatura ambiente. Este efeito é conhecido como fotocondutividade persistente, e foi observado anteriormente em alguns materiais semicondutores^[77]. O fato da resistência da amostra retornar a seu valor original a temperatura ambiente, descarta a possibilidade de efeitos permanentes na estrutura do filme de SnO₂, tal como um aumento na cristalinidade que poderia ser causado pelo aquecimento local com o laser.

A explicação para a fotocondutividade persistente está relacionada com o processo de recombinação de pares elétron-buraco, gerados pela luz, com espécies de oxigênio adsorvidas, ou seja, o processo que efetivamente ocorre está relacionado à recombinação de elétrons e buracos com oxigênio, mostrado nas equações (3) e (4) descritas na seção III.1.1 do capítulo III. No caso do resultado mostrado na figura 20, a amostra foi mantida sob atmosfera de baixa pressão (vácuo), então a quantidade de oxigênio gasoso diminui, resultando num aumento na condutividade elétrica de SnO₂ devido à concentração líquida de elétrons livres. Esta melhora na condutividade é um efeito metaestável, provocado pela intensa irradiação com o laser. Quando a luz é removida, a condutividade não retorna a seu valor inicial porque o oxigênio liberado da amostra é continuamente eliminado pela bomba de vácuo.

O efeito da temperatura observado no experimento tem relação com o espalhamento no contorno de grão do material. O contorno de grão é uma estrutura complexa, formada de uma pequena camada de átomos desorientados; devido a desordem atômica a região de depleção possui muitos defeitos, o que propicia a adsorção de oxigênio. Oxigênio adsorvido pode capturar elétrons da banda de condução e deixar o contorno de grão carregado negativamente. Então são formadas barreiras de potencial entre os cristalitos, que interferem na condução. A mobilidade devido ao espalhamento de contorno de grão (μ_g) é proporcional ao inverso da temperatura ($\mu_g \propto T^{-1/2}$)^[19] e sua influência torna-se fundamental para a condutividade elétrica do material, quando a largura da região de depleção é da ordem do tamanho dos grãos dos cristalitos. Pesquisas anteriores^[17] mostraram que a mobilidade à baixas temperaturas em filmes finos de SnO₂ feitos por sol-gel dip-coating (SGDC) que possuem grãos da ordem de 6 nm, é dominada pelo

espalhamento no contorno de grão. Assim, isto pode explicar a maior diminuição na resistividade do filme sob excitação com laser, mostrado na figura 20 a 70K, quando comparado com os valores obtidos a 200K.

Para uma melhor compreensão deste comportamento foram feitos experimentos de fotocondutividade com uma fonte de deutério e um monocromador apropriado em diversas temperaturas, na região do ultravioleta (200-400nm). A figura 21, mostra uma comparação do resultado da medida da fotocorrente obtida para temperaturas de 200K e 100K; já a figura 22, mostra o resultado obtido para a temperatura de 298K. Em ambos os casos a amostra usada foi um filme fino de SnO₂ não dopado, com 30 camadas.

As figuras 21 e 22 mostram um aumento da fotocorrente com o aumento da energia da luz incidente para todas as temperaturas, contudo este efeito fica mais claro a temperaturas mais altas (298 K). A explicação para a diminuição geral da intensidade do espectro da fotocorrente com a temperatura está relacionada à baixa potência da fonte de deutério (30 W antes do monocromador e da ordem de μ W na amostra), que não permite que a condutividade aumente muito quando a temperatura é baixa. O equilíbrio dinâmico entre ionização ótica e captura térmica, é dominado pelo processo térmico neste caso.

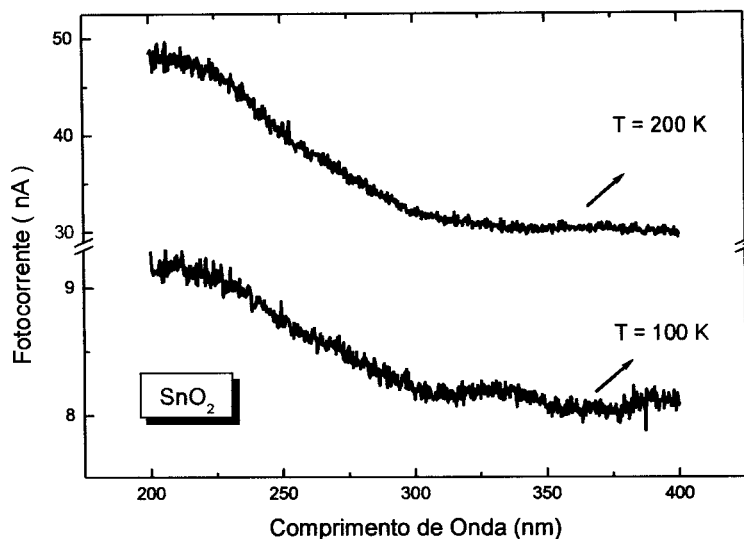


Figura 21 : Variação da fotocorrente com o comprimento de onda, para uma amostra de SnO₂ sob a ação de uma fonte de deutério a temperaturas de 200K e 100K. Velocidade de Varredura = 0,44 nm/s (sentido 400 → 200 nm).

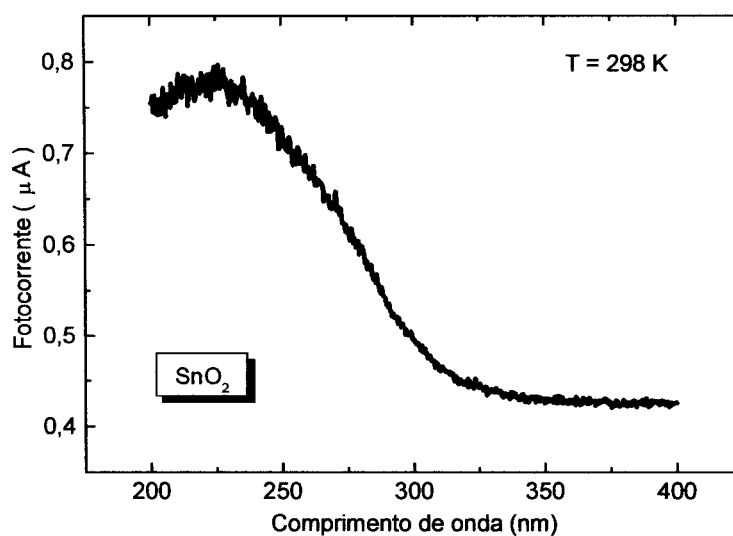


Figura 22 : Variação da fotocorrente com o comprimento de onda, para uma amostra de SnO₂ sob a ação de uma fonte de deutério a temperatura de 298K. Velocidade de Varredura = 0,44 nm/s (sentido 400 → 200 nm).

Independente da temperatura, a corrente continua aumentando até mesmo para energias muito maiores que o “bandgap” do material. Para se entender este efeito, foi estimada a eficiência quântica do processo de geração da fotocorrente (η_F), já discutida no capítulo III (equação 2), para a temperatura de 298K. O resultado obtido pode ser visto na figura 23 e, no detalhe desta figura é mostrado o espectro de excitação da lâmpada de deutério, usada durante o experimento.

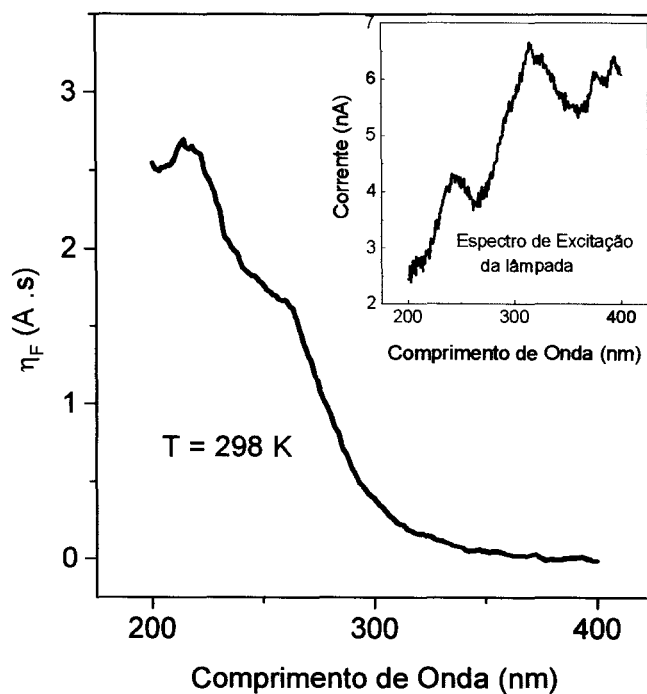


Figura 23 : Eficiência Quântica do Processo de Geração da Fotocorrente (η_F) para um filme fino de SnO₂ a temperatura ambiente. No detalhe da figura, é mostrado o espectro de excitação da lâmpada de Deutério, usada no experimento.

Pela figura 23, pode ser observado um aumento na eficiência quântica a partir de 350 nm em sentido decrescente de comprimento de onda e, este aumento continua até aproximadamente 220 nm. Uma pequena saliência é vista ainda em torno de 265nm, e não na região mais intensa da lâmpada (300- 400 nm), como mostra o detalhe desta figura. Assim, a variação na intensidade de excitação, não tem influência direta no espectro de fotocondutividade do filme.

O aumento gradual da fotocondutividade para comprimentos de onda de excitação menores que 300 nm está associado à variação de portadores fotogerados e a mobilidade das espécies de oxigênio ao longo da superfície do filme, como já descrito. Desorção e adsorção de átomos de oxigênio do contorno de grão e superfície, são processos muito mais lentos que recombinação elétron-buraco. Sendo assim, considerando que o oxigênio é removido pela bomba de vácuo durante o experimento, ocorre uma diminuição da reação de oxigênio gasoso com elétrons livres (equação 3), o que explica a manutenção da condutividade em um patamar mais alto. Se o aumento na condutividade fosse somente devido a excitação do par elétron-buraco fotogerado, a recombinação destes portadores de carga por iluminação com energia muito maior que a do “bandgap” (3,5-4,0 eV), deveria diminuir a condutividade. Portanto, este comportamento da fotocondutividade do SnO₂ é associado à recombinação de elétrons e buracos por espécies de oxigênio^[56].

V– VARIAÇÕES NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE SnO₂ DEVIDO A INCORPORAÇÃO DE Sb:

A incorporação de Sb pode modificar as propriedades de SnO₂, uma vez que esse dopante pode se apresentar com oxidação Sb⁺³ e/ou Sb⁺⁵ dependendo de fatores como condição de preparação do material, tratamento térmico e ainda, dos reagentes iniciais utilizados. Neste capítulo será apresentada uma investigação das características estruturais das amostras de SnO₂:Sb (filmes finos e xerogéis) feita por Absorção de Raios X (XAS), através de medidas de XANES e EXAFS; além de análises de Difração de Raios X (XRD) e medidas complementares de XPS. Estas medidas foram feitas com o objetivo de se estudar a influência da incorporação de Sb nas propriedades estruturais de SnO₂.

V.1 – XANES:

As medidas de XANES foram feitas com a finalidade de se verificar o estado de oxidação de Sb na rede cristalina de SnO₂. As mudanças no estado de oxidação do Sb (Sb⁺⁵ e Sb⁺³), podem significar uma melhora ou piora na condutividade elétrica de

SnO₂, desde que o dopante seja incorporado na rede de dióxido de estanho em substituição à átomos de Sn⁺⁴. Neste trabalho, foram investigados por XANES a oxidação de Sb em filmes finos feitos por PI e PII (previamente descritos no capítulo II), e em xerogéis de SnO₂ dopados com concentrações variadas de Sb (3,0 a 16,0%Sb).

Resultados de medidas de absorção na borda L1 do Sb (XANES), para pós de referências SbF₃ (com oxidação Sb⁺³) e FeSbO₄ (com oxidação Sb⁺⁵), podem ser vistos na figura 24. Como pode ser observado, o pico de absorção na medida de SbF₃ é da ordem de 4703eV, enquanto que a referência FeSbO₄ tem pico na região de 4707eV. Já na figura 25, são mostrados os resultados para filmes finos de SnO₂ dopados com 9,0 % de Sb feitos por PI e PII, onde o filme feito por PI tem 5 camadas depositadas, enquanto o crescido por PII, tem 7 camadas.

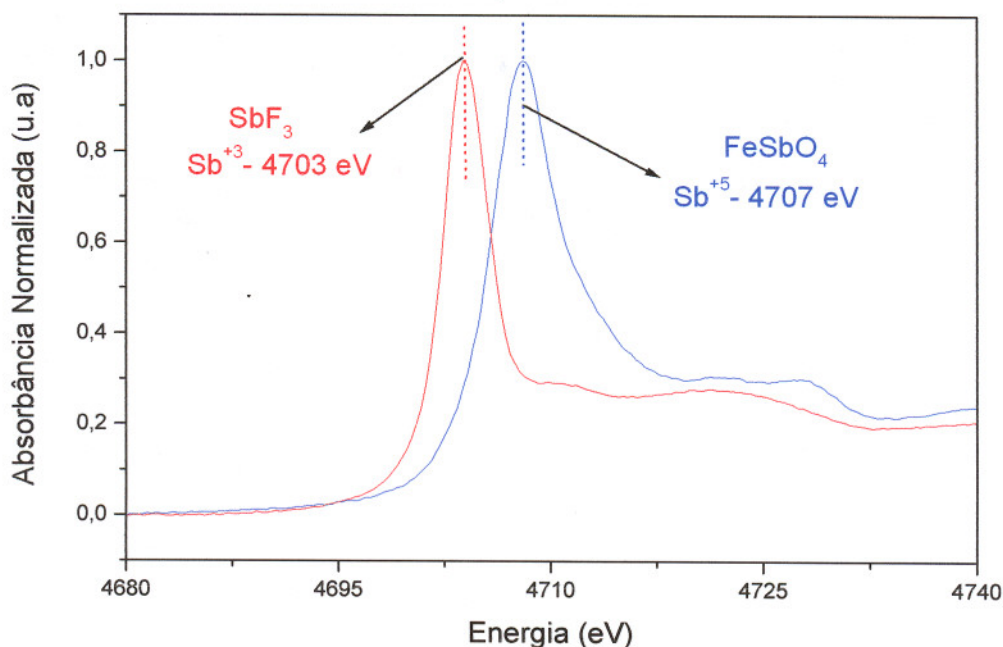


Figura 24 : Medidas de XANES (borda L₁ do Sb) feitas em referências de SbF₃ e FeSbO₄. A figura mostra que o material com oxidação Sb⁺³ apresenta pico em 4703eV, enquanto que a referência com oxidação Sb⁺⁵, apresenta pico em tonro de 4707eV.

Neste contexto, a figura 25 mostra que os filmes apresentam picos na região de 4707 eV, evidenciando a oxidação +5 para o Sb^[78]. Assim, concluímos que o estado de oxidação do antimônio é +5 para ambas as amostras, independente do método de preparação utilizado. A comparação entre ambos os procedimentos de crescimento dos filmes em medidas de XANES, é importante a medida que o tratamento térmico intermediário a 400°C feito pelo procedimento I, poderia alterar o estado de oxidação do Sb.

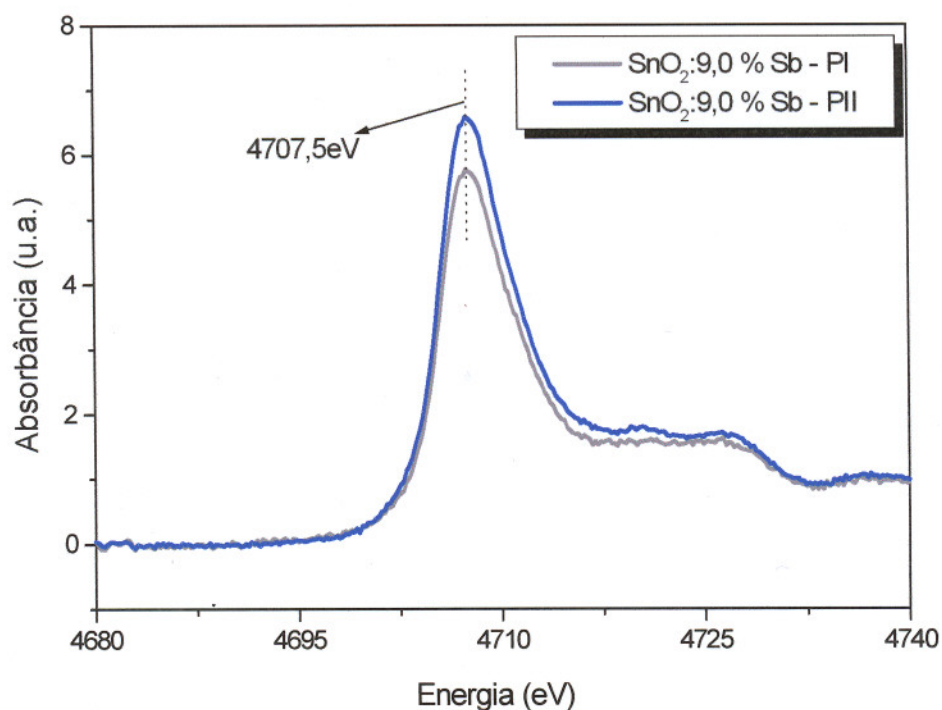


Figura 25 : Medidas de XANES feitas para filmes finos de SnO₂ dopados com 9,0 % Sb, elaborados por PI e PII. A figura mostra que independente do método de preparação utilizado, o antimônio se apresenta com estado de oxidação +5 para as amostras estudadas.

Foi feito ainda um estudo do estado de oxidação do Sb em relação ao substrato utilizado na preparação dos filmes finos; o resultado pode ser visto na figura 26. A motivação para a verificação do estado de oxidação do Sb em diferentes tipos de substratos surgiu de resultados anteriores^[79], que mostraram uma variação na direção preferencial de crescimento cristalino de SnO_2 , por meio de análises de XRD, quando os filmes eram depositados sobre vidro ou quartzo. Assim, por XRD, vimos que os filmes crescidos sob quartzo, apresentavam a direção (110) como a mais intensa (tal como a cassiterita), já os crescidos sob vidro, tinham a direção (101) como a mais intensa.

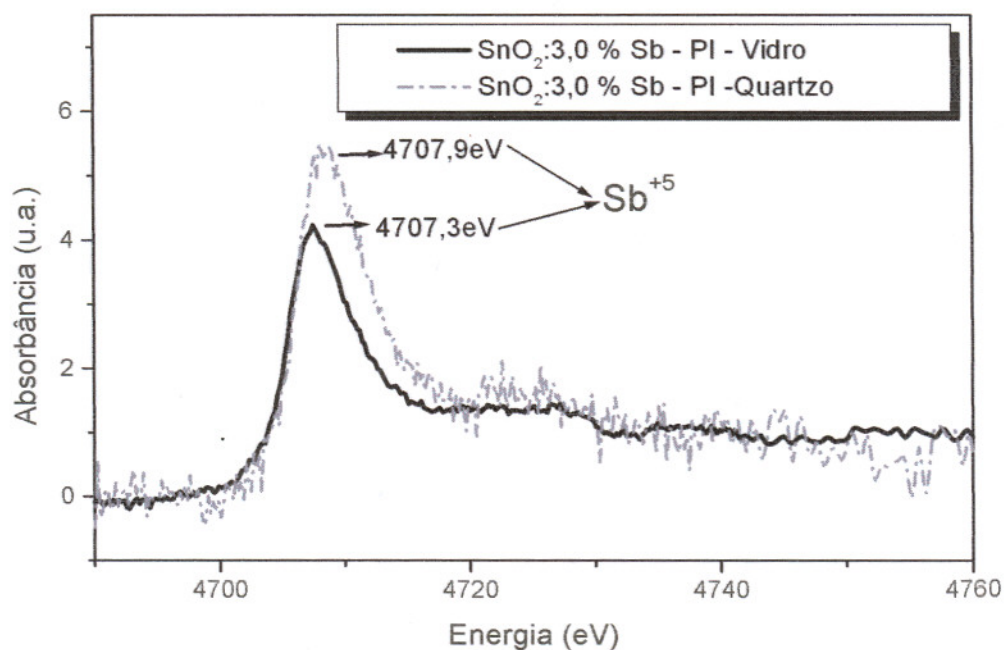


Figura 26: Estudo da influência do substrato no estado de oxidação do Sb. A figura mostra medidas de XANES para filmes finos de SnO_2 dopados com 3,0 % de Sb, crescidos por PI, sobre substrato de vidro e quartzo. Independente do substrato usado, o antimônio se apresenta com oxidação +5 nos filmes finos.

As amostras analisadas na figura 26 são de SnO₂ dopadas com 3,0% de Sb, feitas sobre substrato de vidro e de quartzo, pelo procedimento I, ambas com 30 camadas depositadas. Como é observado na figura, independente do substrato, o antimônio se apresenta com oxidação Sb⁺⁵. O fato da amostra feita sobre quartzo apresentar um espectro com mais ruído faz que o pico seja ligeiramente deslocado, e isto se deve a espessura do substrato, que é cerca de duas vezes maior que a do vidro. Assim, a mudança na direção preferencial de crescimento de SnO₂, não influencia o estado de oxidação do Sb.

Numa tentativa de entender os fatores que promovem a oxidação de Sb⁺³ do reagente inicial usado na preparação dos filmes, para Sb⁺⁵, obtidos em todas amostras de filmes finos analisadas por XANES; foi feito um estudo em xerogéis de SnO₂ dopados com Sb, secos a 200°C (em ar) e tratados a 550°C (em ar), semelhantes ao tratamento feito nos filmes finos. Os resultados podem ser vistos nas figuras 27 e 28, respectivamente.

A figura 27 mostra os resultados de XANES para xerogéis secos a 200°C. Pela figura pode ser observado que para baixas concentrações de dopantes (4%Sb), o antimônio já é oxidado de Sb⁺³ para Sb⁺⁵, antes mesmo do tratamento térmico. Já para altas concentrações de Sb, amostras com 9% e 16% de Sb, este fato ocorre apenas parcialmente, ou seja, parte do reagente inicial usado permanece com oxidação +3. Além disso, nota-se também que com o aumento da concentração de Sb, a quantidade de Sb⁺³ presente nas amostras é maior.

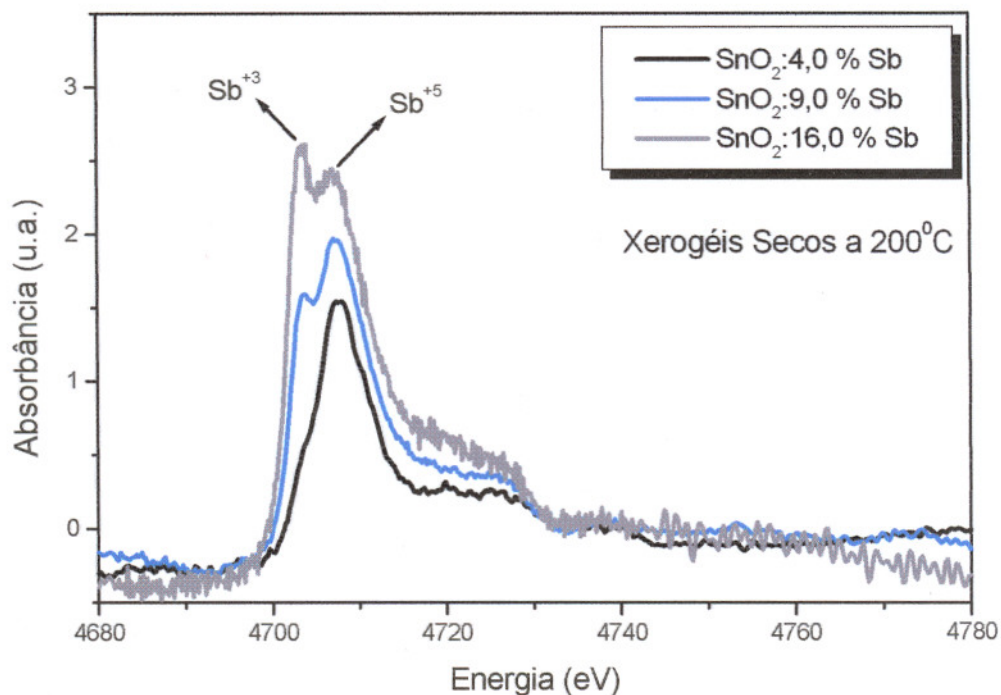


Figura 27 : Medidas de XANES feitas para xerogéis de SnO₂ dopados com concentrações variadas de Sb, secos a 200°C. Pode ser visto pela figura que o Sb já é oxidado para Sb⁺⁵ para baixas concentrações de dopante (4,0% de Sb), antes mesmo do tratamento térmico. Além disso, para altas concentrações de Sb (9,0% e 16,0% Sb), a quantidade de Sb⁺³ presente nas amostras é proporcional a quantidade de dopante, ou seja, aumenta com o aumento de antimônio.

Resultados de XANES para xerogéis de SnO₂ dopados com várias concentrações de Sb, tratados a 550°C, podem ser vistos na figura 28. A figura mostra que após o tratamento térmico, independente da concentração de dopante, as amostras apresentam oxidação +5 para o antimônio. Isto nos leva a crer que o tratamento térmico a que são submetidas as amostras (xerogéis e filmes finos), é o principal fator para que ocorra a oxidação de Sb (de +3 para +5), o que em nosso caso, significa uma melhora na condutividade elétrica de SnO₂.

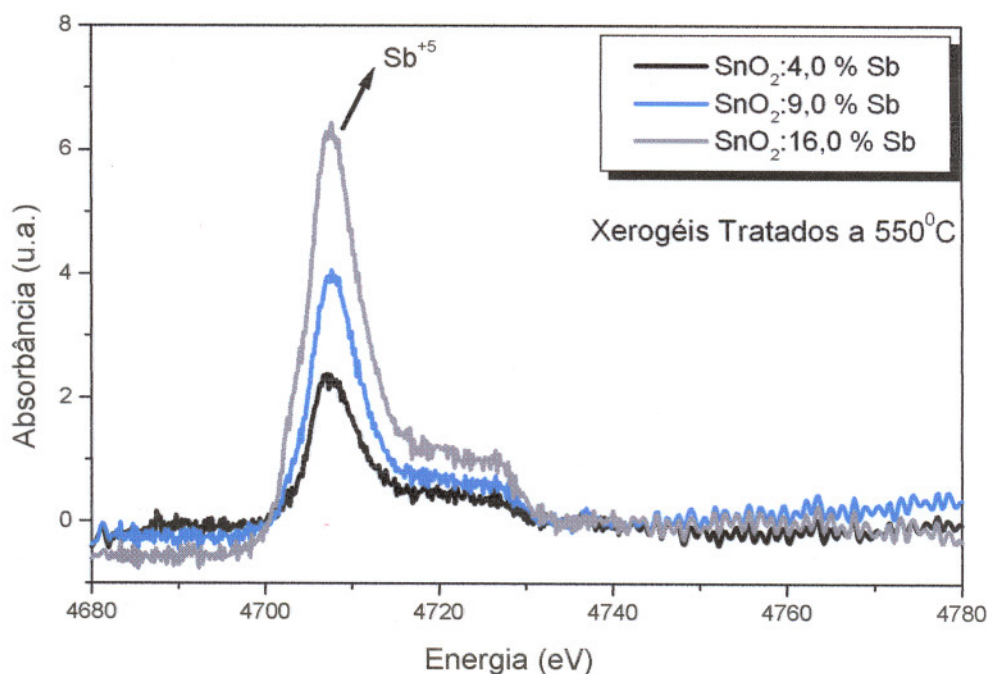


Figura 28 : Medidas de XANES feitas para xerogéis de SnO₂ dopados com concentrações variadas de Sb, tratados a 550°C. Pode ser visto pela figura que após o tratamento térmico, o Sb tem oxidação +5 para todas as concentrações de dopante (4,0% - 16,0% de Sb), sugerindo que o tratamento térmico é o fator principal para a oxidação de Sb⁺³ (do reagente inicial utilizado na preparação das amostras), para Sb⁺⁵.

Assim, verificamos através das análises de XANES, que a incorporação de Sb com estado de oxidação +5, só é efetiva após o tratamento térmico das amostras. Isto está em bom acordo com trabalhos reportados na literatura^[24], que prevêem uma melhora na condutividade de SnO₂:Sb após o tratamento térmico a 500°C.

V.2 – EXAFS

O experimento de EXAFS, foi feito no intuito de investigar a ordem local em torno do átomo de estanho (borda K do Sn) e em torno do antimônio (borda K do Sb), em filmes finos de SnO₂ dopados com Sb. Este estudo é fundamental para a compreensão das variações da estrutura local promovidas pela adição do dopante, bem como, a relação destas mudanças com o transporte elétrico no material.

V.2.1 – BORDA K DO Sn:

O estudo da borda K do Sn foi feito em filmes finos de SnO₂ dopados com Sb, para se verificar a influência da incorporação de Sb em parâmetros estruturais da matriz, como a coordenação ao redor do átomo de Sn. Os filmes finos investigados foram crescidos por PI e PII, procedimentos previamente descritos no capítulo II desta tese. Para caracterizações por EXAFS, a concentração da solução inicial de depósito feita por PII promoveu a obtenção de dados mais consistentes, uma vez que os filmes foram obtidos de solução mais concentrada em Sn.

A figura 29, mostra os espectros de EXAFS (parte a) e as respectivas transformadas de Fourier (parte b) para filmes finos feitos por PI. Nesta figura, os espectros são referentes a uma pastilha de SnO₂ (referência), um filme de SnO₂:3,0%Sb com 30 depósitos e um filme de SnO₂:9,0 %Sb com 5 camadas depositadas. A figura 30, traz resultados semelhantes para amostras feitas por PII, os

espectros apresentados são da referência de SnO_2 , e de filmes de $\text{SnO}_2:4,0\% \text{Sb}$ e $\text{SnO}_2:9,0\% \text{Sb}$, ambos com 7 camadas de depósitos.

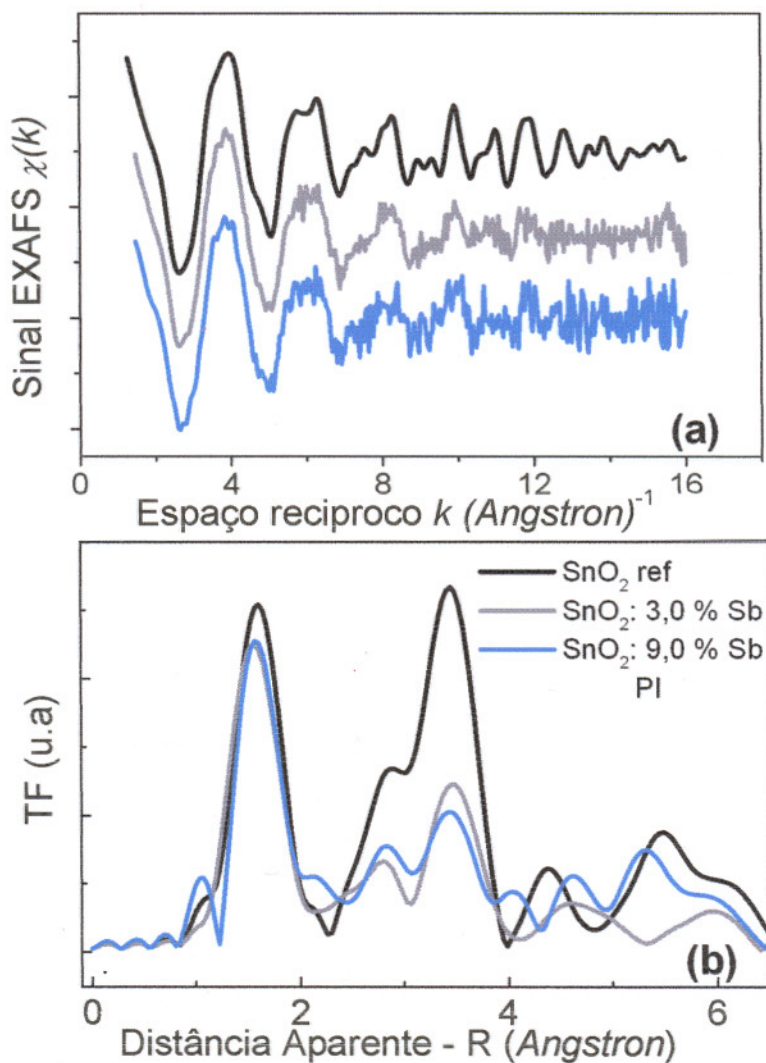


Figura 29: Medidas de EXAFS da borda K do Sn para amostras feitas por PI. A parte (a), mostra os espectros EXAFS para uma pastilha de SnO_2 (linha preta), para um filme com 30 camadas de $\text{SnO}_2:3,0\% \text{Sb}$ (linha cinza) e um filme de $\text{SnO}_2:9,0\% \text{Sb}$ com 5 depósitos (linha azul) e, suas respectivas transformadas de Fourier (parte b da figura).

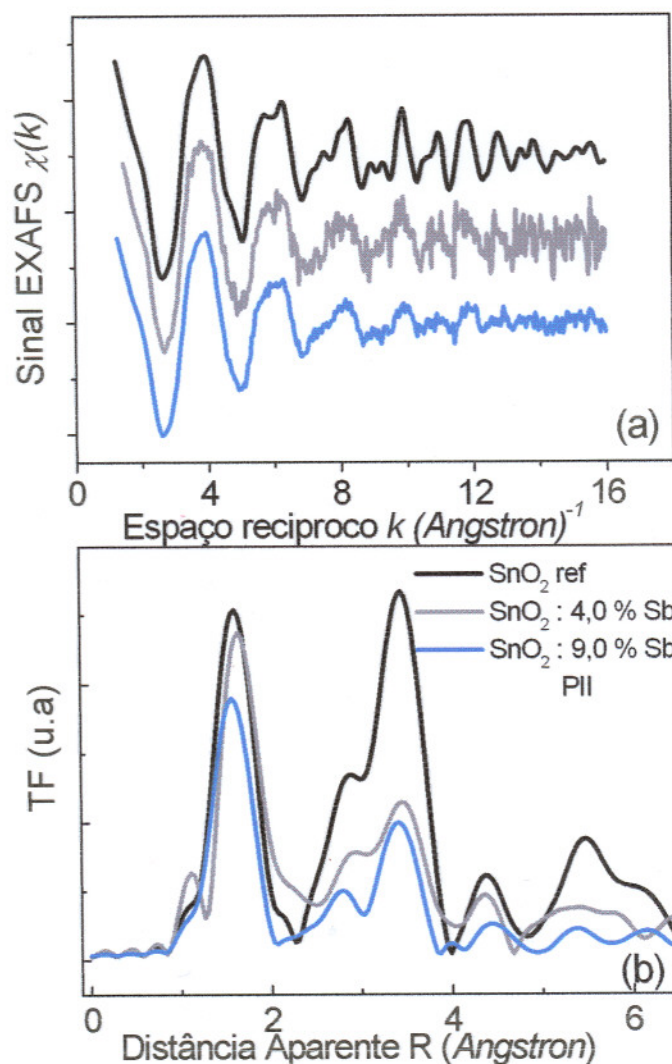


Figura 30 : Resultados de EXAFS da borda K do Sn para amostras feitas por PII. A figura traz os espectros EXAFS (parte a da figura) para uma pastilha de SnO_2 (linha preta), e para filmes de $\text{SnO}_2:4,0\% \text{Sb}$ (linha cinza) e $\text{SnO}_2:9,0\% \text{Sb}$ (linha azul), ambos com 7 camadas depositadas. A parte (b) mostra as transformadas de Fourier obtidas dos espectros EXAFS.

Como pode ser observado nas figuras 29(b) e 30(b), as curvas apresentam dois picos mais intensos sendo o primeiro relacionado a coordenação Sn-O ($2,06 \text{\AA}$) da primeira esfera, e o segundo pico relacionado com as coordenadas Sn-Sn ($3,18 \text{\AA}$), Sn-Sn ($3,72 \text{\AA}$) e Sn-O ($3,58 \text{\AA}$) da segunda esfera de coordenação. A intensidade do segundo pico diminui com o aumento da concentração de Sb (em ambas as figuras),

o que sugere um aumento do número de coordenação Sn-Sb, diminuindo a quantidade de Sn-Sn do segundo pico.

Para se analisar a contribuição da coordenação da primeira esfera, ou dos vizinhos mais próximos de Sn, foi feito um filtro do primeiro pico das transformadas de Fourier obtidas (figuras 29(b) e 30(b) já vistas), o qual foi ajustado à teoria por um processo numérico. Neste trabalho, foi usada a curva da referência de SnO₂ cristalino como padrão teórico, usando ainda parâmetros tabulados para o par Sn-O por Teo e Lee^[70]. As figuras apresentadas a seguir (figuras 31-34), mostram os ajustes feitos nas amostras estudadas (filmes finos de SnO₂:Sb feitos por PI e PII) para se obter o número de vizinhos (N), o grau de desordem do sistema ou fator Debye Waller (σ), a distância (R) entre os átomos de estanho e oxigênio, além do fator de erro (Δ) nos ajustes. Os resultados numéricos obtidos destes ajustes estão mostrados na tabela I.

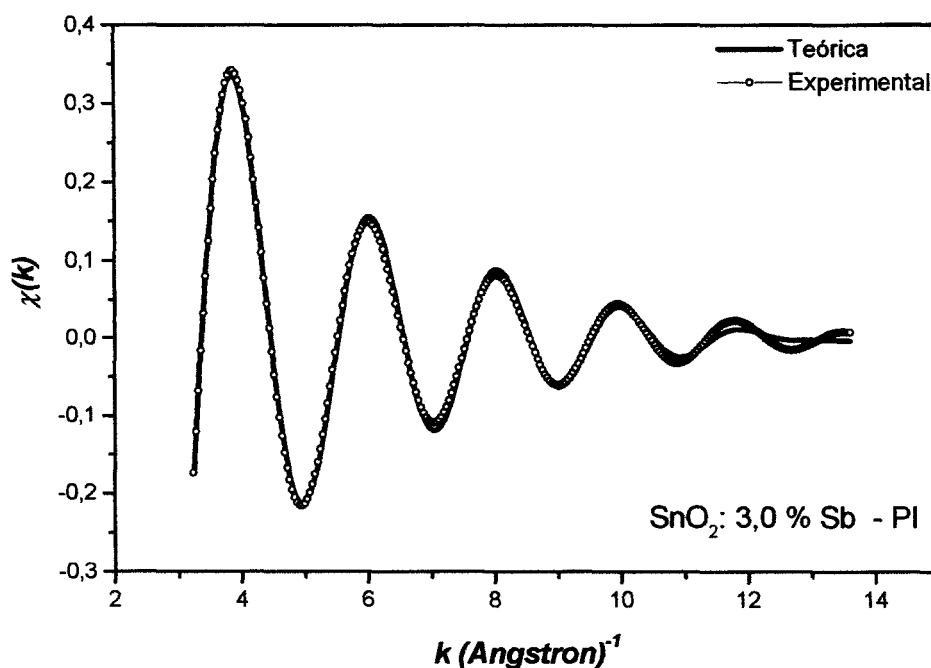


Figura 31 : Simulação da Primeira esfera de Coordenação (Sn-O) para filme fino de SnO₂ dopado com 3,0 % de Sb feito por PI.

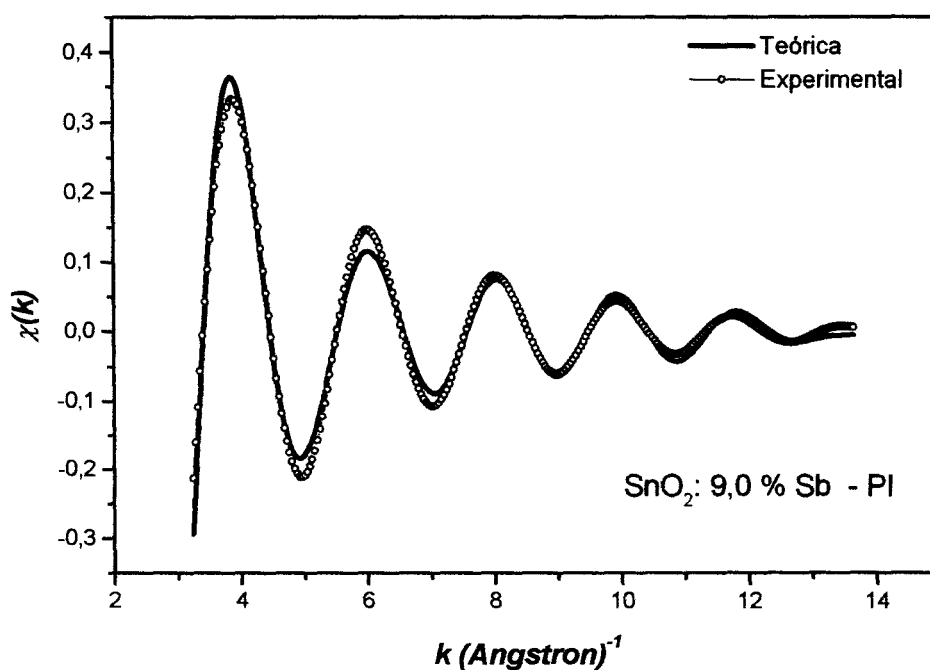


Figura 32 : Simulação da Primeira esfera de Coordenação (Sn-O) para filme fino de SnO_2 dopado com 9,0 % de Sb feito por PI.

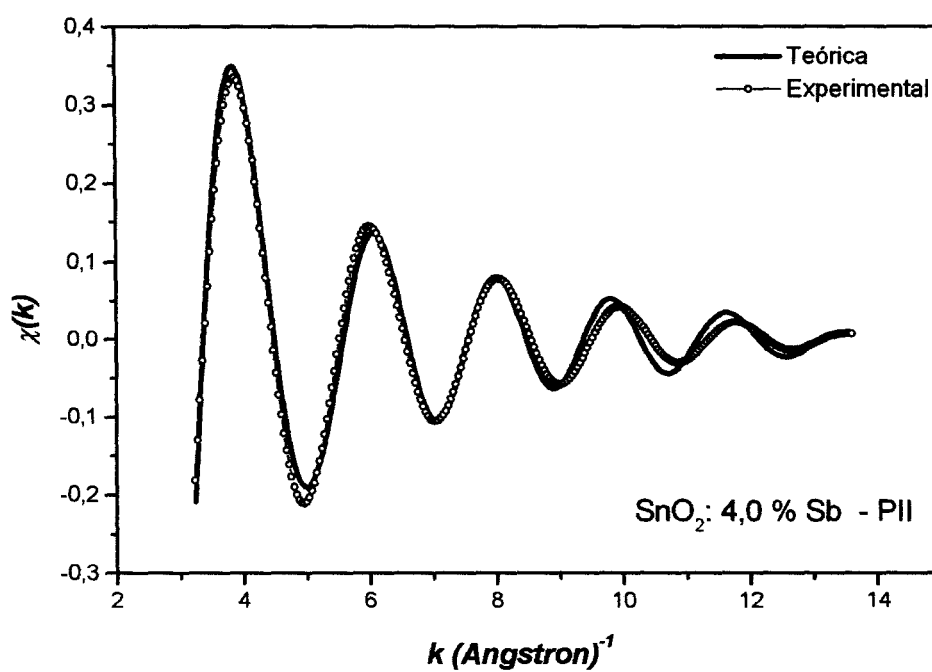


Figura 33 : Simulação da Primeira esfera de Coordenação (Sn-O) para filme fino de SnO_2 dopado com 4,0 % de Sb feito por PII.

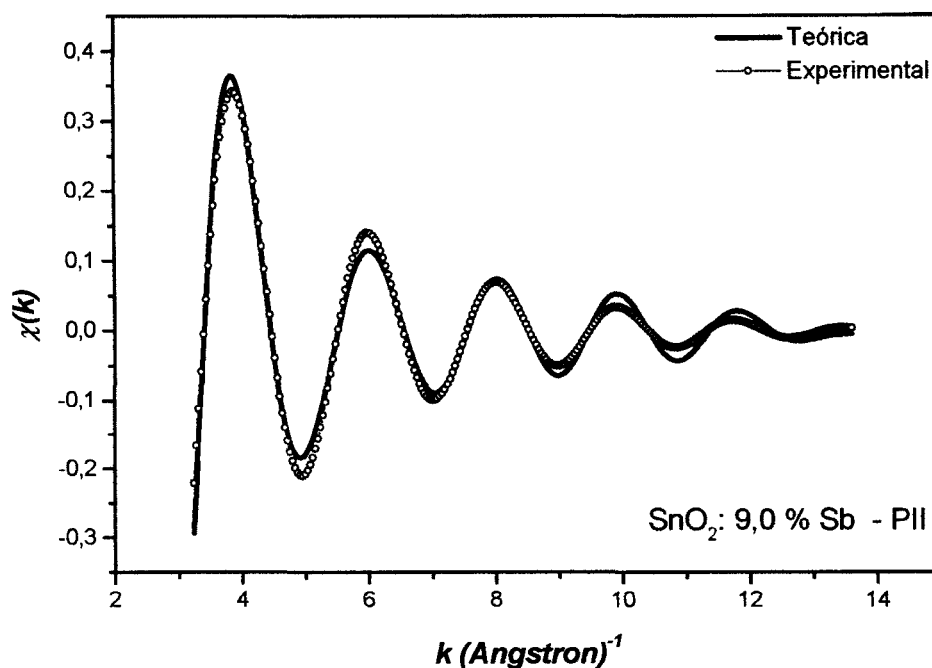


Figura 34 : Simulação da Primeira esfera de Coordenação (Sn-O) para filme fino de SnO₂ dopado com 9,0 % de Sb feito por PII.

TABELA I : Resultados Numéricos das Simulações da Coordenada Sn-O da primeira esfera, referentes as figuras 31-34. Analisando a primeira esfera de coordenação, a tabela mostra o número (N) de átomos de oxigênio vizinhos do estanho, o grau de desordem (σ) e a distância (R) entre os átomos de Sn e O. Além do erro percentual (Δ) obtido nos ajustes.

Amostras	N	σ (Å)	R (Å)	Δ (%)
SnO₂ – referência	<u>6,0</u>	<u>0,062</u>	<u>2,06</u>	—
SnO ₂ : 3,0 % Sb (PI)	6,2	0,072	2,05	2,8
SnO ₂ : 4,0 % Sb (PII)	4,9	0,051	2,08	4,6
SnO ₂ : 9,0 % Sb (PI)	4,7	0,054	2,06	5,4
SnO ₂ : 9,0 % Sb (PII)	4,8	0,055	2,06	5,3

Como indica a tabela I, o número de vizinhos (N) diminui consideravelmente com o aumento da concentração de Sb, independente do procedimento usado na preparação dos filmes; induzindo a deformações importantes na esfera de coordenação Sn-O na rede de SnO₂ com a introdução do dopante. A figura 35 esquematiza esta situação, mostrando o número de coordenação do oxigênio (ou número de vizinhos) em função da porcentagem de antimônio. Como pode ser visto na figura, ocorre a diminuição de N para os filmes com maior concentração de Sb (4,0% e 9,0% Sb), isto pode estar relacionado a um aumento do número de vacâncias de oxigênio promovida pela adição de Sb. Estes resultados sugerem uma melhora da condutividade elétrica de SnO₂ devido ao aumento do número de vacâncias (que agem como doadores de elétrons) e da própria concentração de Sb. Esse aumento na condutividade foi reportado em estudo anterior^[44].

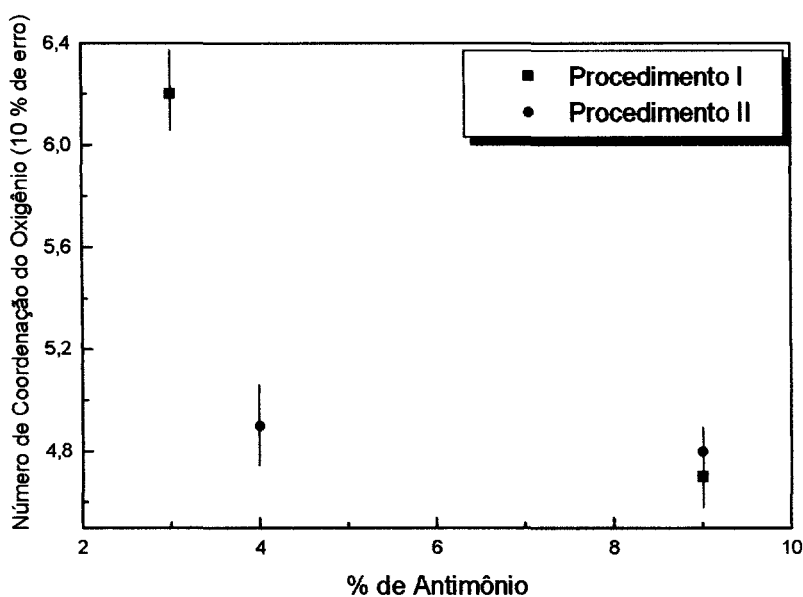


Figura 35 : Esquematização do número de coordenação de Oxigênio em função da porcentagem de Sb para filmes finos de SnO₂:Sb. A figura mostra que com o aumento da dopagem com Sb, aumenta o número de vacâncias de oxigênio, uma vez que diminui o número de vizinhos entre Sn-O. Este resultado é observado em todos os filmes, independente do procedimento de preparação adotado.

Para se estudar a segunda esfera de coordenação (Sn-Sn) na borda K do estanho, a simulação numérica é feita considerando-se os vizinhos mais distantes do átomo absorvedor; neste caso é feito um filtro do segundo pico dos dados obtidos das transformadas de Fourier entre 2,3 a 3,9 Å, e as oscilações obtidas com o filtro para uma referência de SnO₂ cristalino podem ser vistas na figura 36. A segunda esfera tem contribuição das coordenadas Sn-Sn (3,18 Å), Sn-Sn (3,72 Å) e Sn-O (3,58 Å). Para esta análise, consideramos os 4 vizinhos próximos do Sn (absorvedor), incluindo a primeira esfera (Sn-O). O ajuste entre as curvas teóricas (feitas com a fase e amplitude para a referência SnO₂ cristalino) e as curvas experimentais leva aos resultados números mostrados na tabela II.

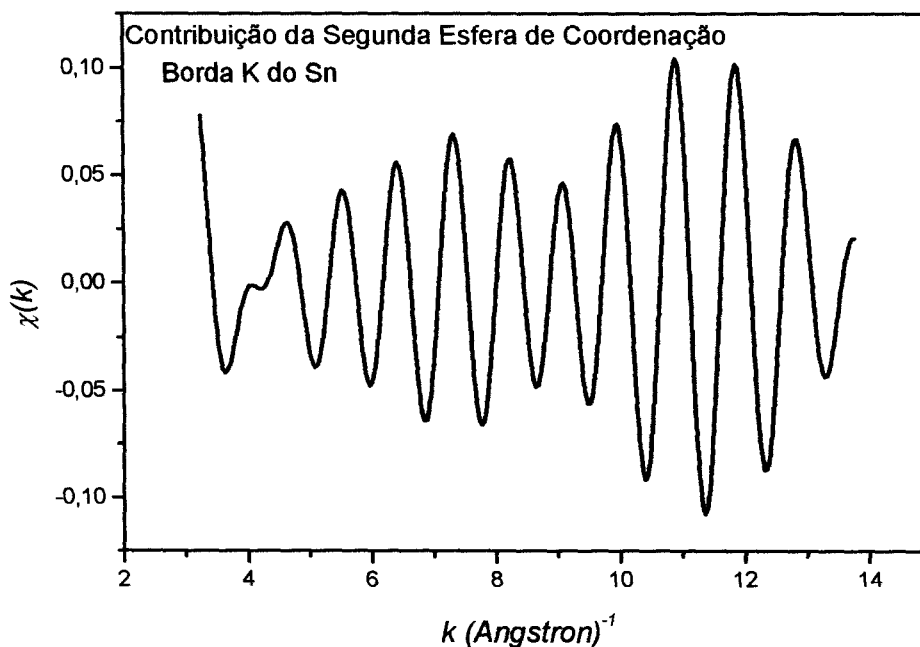


Figura 36 : Representação do sinal EXAFS obtido para o estudo da contribuição da segunda esfera de coordenação da borda K do Sn de SnO₂. Neste caso, a amostra usada foi uma pastilha de SnO₂.

TABELA II : Resultados Numéricos das Simulações da segunda esfera de coordenação na borda K do Sn. O número de coordenação de oxigênio mais distante (índice 4), foi mantido constante durante as simulações. A tabela mostra as contribuições dos quatro vizinhos mais próximos do estanho (átomo absorvedor) e o erro obtidos nos ajustes.

Amostras	¹ Sn-O (6 átomos de O à 2,06 Å)	² Sn-Sn (2 átomos de Sn à 3,18 Å)	³ Sn-Sn (8 átomos de Sn à 3,72 Å)	⁴ Sn-O (4 átomos de O à 3,58 Å)	Erro (Δ)
SnO ₂ :3,0 %Sb PI	N = 5,5 σ = 0,061Å R = 2,06Å	N = 1,92 σ = 0,070Å R = 3,21Å	N = 6,5 σ = 0,080Å R = 3,73Å	N = 4,0 σ = 0,121Å R = 3,55Å	6,4%
SnO ₂ :4,0%Sb PII	N = 5,5 σ = 0,062Å R = 2,06Å	N = 1,90 σ = 0,067Å R = 3,19Å	N = 5,4 σ = 0,076Å R = 3,73Å	N = 4,0 σ = 0,161Å R = 3,56Å	10%
SnO ₂ :9,0 %Sb PI	N = 5,3 σ = 0,063Å R = 2,06Å	N = 1,90 σ = 0,067Å R = 3,18Å	N = 5,9 σ = 0,082Å R = 3,72Å	N = 4,0 σ = 0,121Å R = 3,54Å	16%
SnO ₂ :9,0%Sb PII	N = 5,6 σ = 0,073Å R = 2,06Å	N = 1,93 σ = 0,078Å R = 3,19Å	N = 6,2 σ = 0,086Å R = 3,73Å	N = 4,0 σ = 0,118Å R = 3,55Å	12%

Pela figura 36, pode ser observado que os ajustes para a segunda esfera de coordenação da borda K do Sn envolvem diversos parâmetros. Além disso, devido aos erros obtidos indicados na tabela II estes ajustes não são apresentados nesta tese. Acreditamos que estes resultados não são suficientes para descrever a influência do dopante nas coordenadas da segunda esfera. O estudo da segunda esfera de coordenação é complexo e talvez possa ser melhorado com dados de EXAFS mais estáveis, ou seja, com menos ruído e maior quantidade de material absorvedor, o que representa uma proposta de trabalho futuro.

De forma geral, a investigação da borda K do Sn em filmes finos de SnO₂ dopados com Sb, mostrou que a introdução de antimônio promove deformações importantes na coordenação Sn-O da primeira esfera, como um aumento do número de vacâncias de oxigênio. Assim, estes resultados são coerentes com as caracterizações elétricas feitas, que mostram um aumento na condutividade elétrica do material com a introdução de Sb.

V.2.2 – BORDA K DO Sb:

Uma análise em torno do átomo de Sb foi feita por medidas de EXAFS da borda K do Sb, em filmes finos de SnO_2 dopados com 4,0% e 9,0 % Sb elaborados por PII com 7 camadas depositadas e, em uma referência de Sb_2O_3 . Estas análises não foram possíveis com os filmes feitos por PI, por apresentarem pouca quantidade de material absorvedor. Os espectros EXAFS obtidos podem ser vistos na figura 37. A figura mostra que o filme com 4,0% de Sb apresenta um espectro muito ruidoso, devido a menor quantidade de Sb quando comparado a amostra com 9,0% de Sb.

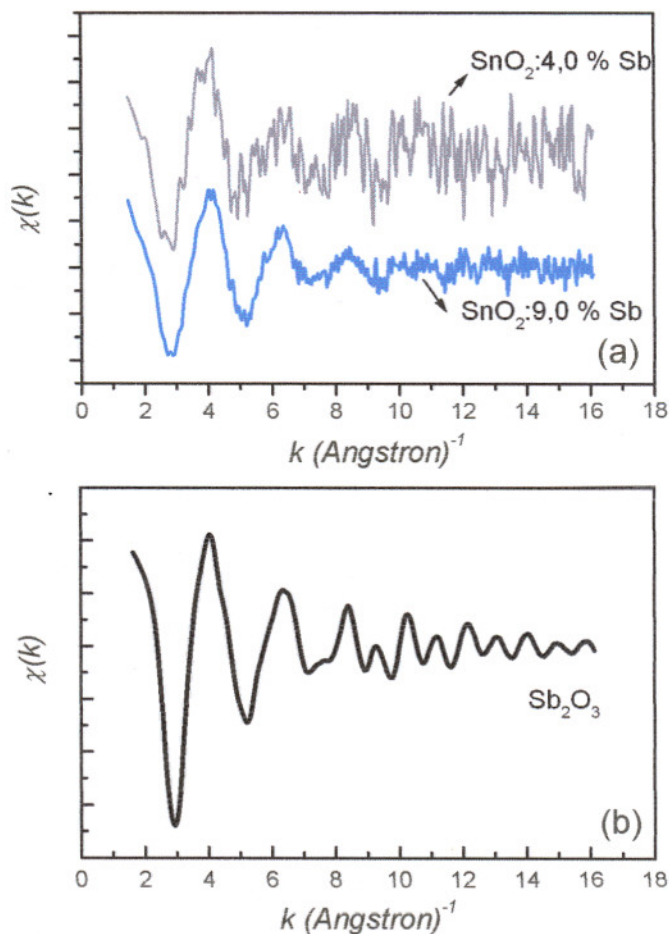


Figura 37: Espectros EXAFS da borda K do Sb. A figura mostra os espectros obtidos para (a) filmes finos de SnO_2 dopados com Sb e (b) para a referência de Sb_2O_3 .

As transformadas de Fourier foram calculadas a partir destes espectros EXAFS para o filme com 9,0% de Sb e para a referência, o resultado está indicado na figura 38. Para o filme de $\text{SnO}_2:4,0\%\text{Sb}$, o espectro EXAFS como já citado apresenta muito ruído, por isto não foi utilizado nesta análise. Na figura 38, o primeiro pico representa a primeira esfera de coordenação Sb-O ($2,01 \text{ \AA}$) com intensidade máxima na distância aparente de $1,5\text{\AA}$; o segundo pico, representa contribuições da coordenada Sb-Sb e é observado com clareza apenas para a referência Sb_2O_3 . No filme com 9,0 % de Sb, o segundo pico se divide de forma semelhante ao obtido na borda K do Sn, sugerindo que o Sb entre na rede em sítios substitucionais à Sn. Porém, a comparação das amplitudes dos picos da parte (a) e parte (b) da figura não é prudente, pois além de serem materiais com estruturas diferentes, o filme apresenta uma quantidade bem menor de material absorvedor comparado a referência (Sb_2O_3).

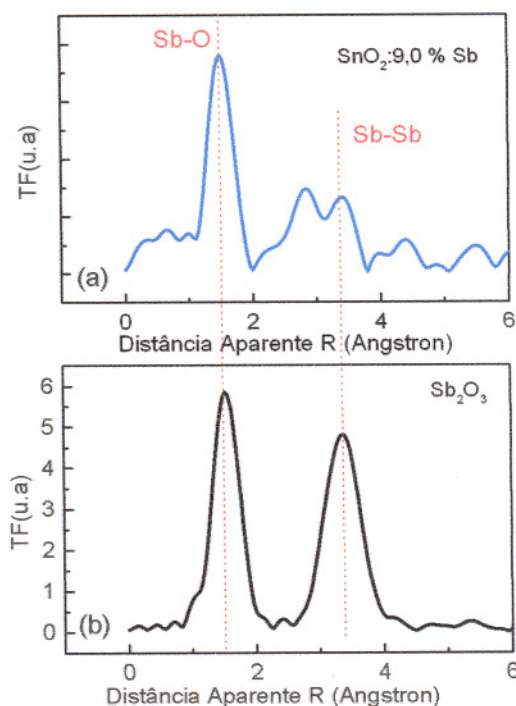


Figura 38: Transformadas de Fourier obtidas na borda K do Sb para a visualização das esferas de coordenação ao redor do Sb. A parte (a) mostra o resultado para filme fino de $\text{SnO}_2:9,0\%\text{Sb}$ e, a parte (b) para a referência de Sb_2O_3 .

De forma semelhante ao estudo feito na primeira esfera de coordenação na borda K do Sn, foi feito um ajuste numérico da contribuição Sb-O na borda K do Sb para a amostra de SnO₂ dopada com 9,0 % Sb. O resultado pode ser visto na figura 39; onde a curva teórica é feita com as fases e amplitudes tabeladas, checados para uma referência de Sb₂O₅, uma vez os resultados de XANES nos mostraram que no filme o Sb tem oxidação Sb⁺⁵. Por esta simulação obtêm-se as seguintes contribuições: N = 4,98, $\sigma=0,086\text{\AA}$, R = 2,02 \AA e um desvio $\Delta = 1,8\%$.

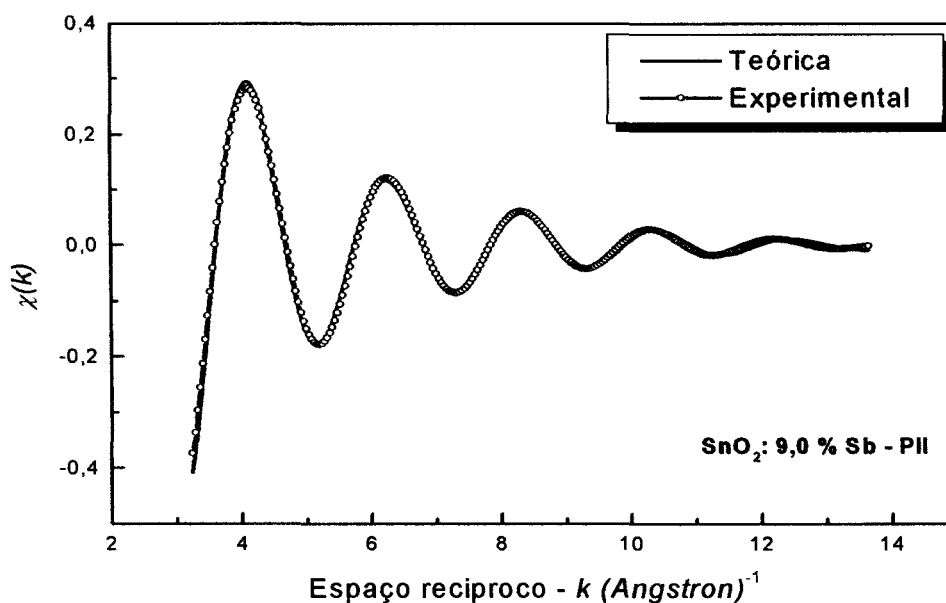


Figura 39 : Ajuste teórico para a primeira esfera de coordenação (Sb-O) para um filme fino de SnO₂ dopado com 9,0% de Sb, na borda K do Sb.

Uma semelhança entre os espectros obtidos na borda K do Sn obtido na borda K do Sb para o filme com 9,0% de dopagem, pode ser visto na figura 40, e isto sugere que o Sb entra na rede de SnO₂ em posições substitucionais ao átomo de Sn. Este

comportamento está de acordo com resultados reportado para pós de $\text{SnO}_2:\text{Sb}^{[24]}$, e pode ser estimado por cálculos feitos com o programa “*ab initio FeFF7*”^[80,81], como feito anteriormente para pós de SnO_2 dopados com $\text{Cu}^{[82]}$ ou $\text{Nb}^{[67]}$.

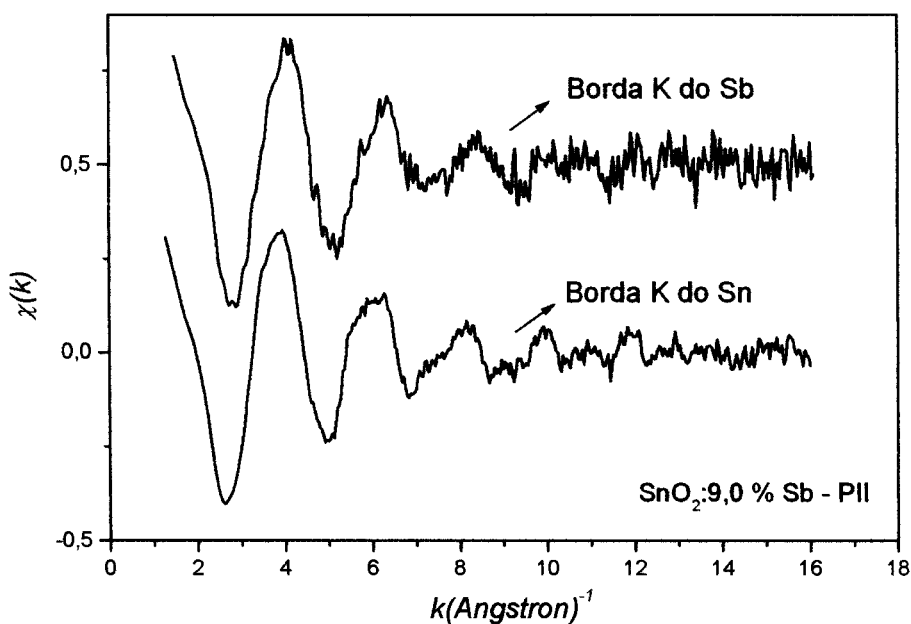


Figura 40 :Comparação dos sinais EXAFS das bordas K do Sb e K do Sn, obtidos para o filme de $\text{SnO}_2:9,0\%$ de Sb feito por PII.

Neste contexto, foi feita uma investigação das possíveis posições do antimônio na rede de dióxido de estanho. A representação do “cluster” de SnO_2 usado nos cálculos com as diferentes posições substitucionais (*a - g*) e intersticiais (*u* e *v*) do Sb, pode ser vista na figura 41. Na figura, as esferas azuis representam as posições intersticiais e as vermelhas as posições substitucionais possíveis para o Sb.

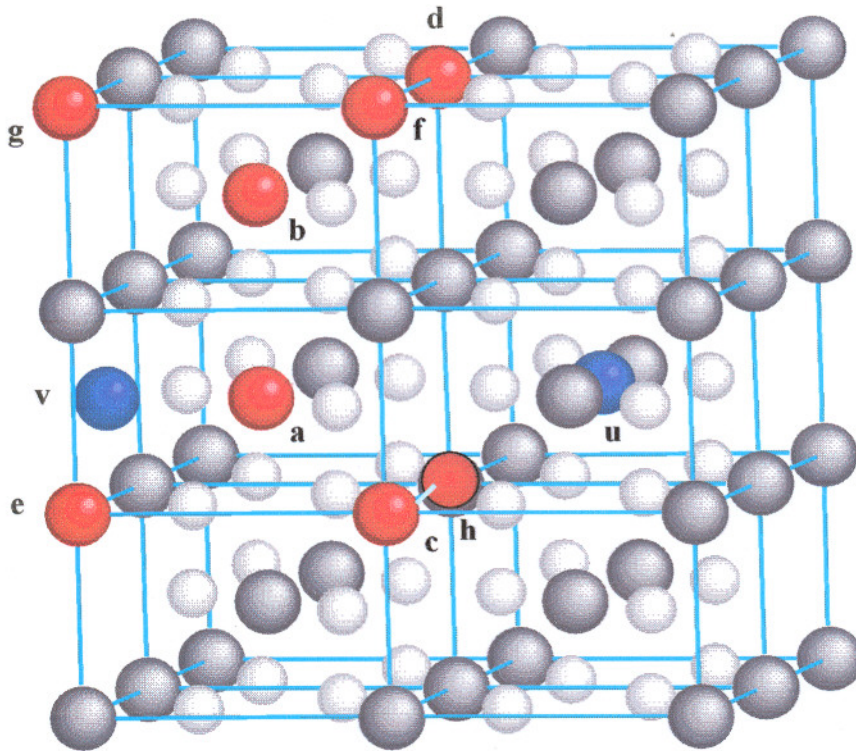


Figura 41 : Representação de um “cluster” de SnO₂ e das posições substitucionais (esferas vermelhas) e intersticiais (esferas azuis).

De uma maneira geral, o programa FeFF7^[80,81] permite calcular as funções de amplitude, de diferença de fase e de livre percurso médio para uma dada estrutura. Usando a representação mostrada na figura 41 e este programa, foi possível estudar em qual sítio o Sb entra na rede de SnO₂ em substituição a átomos de Sn. Assim, foram calculadas as oscilações EXAFS para cada sítio substitucional indicado na figura 41, com Sb em substituição a Sn. Os resultados obtidos foram então comparados ao sinal

EXAFS experimental da borda K do Sb para o filme com 9,0 % de Sb, e são mostrados nas figuras 42 e 43.

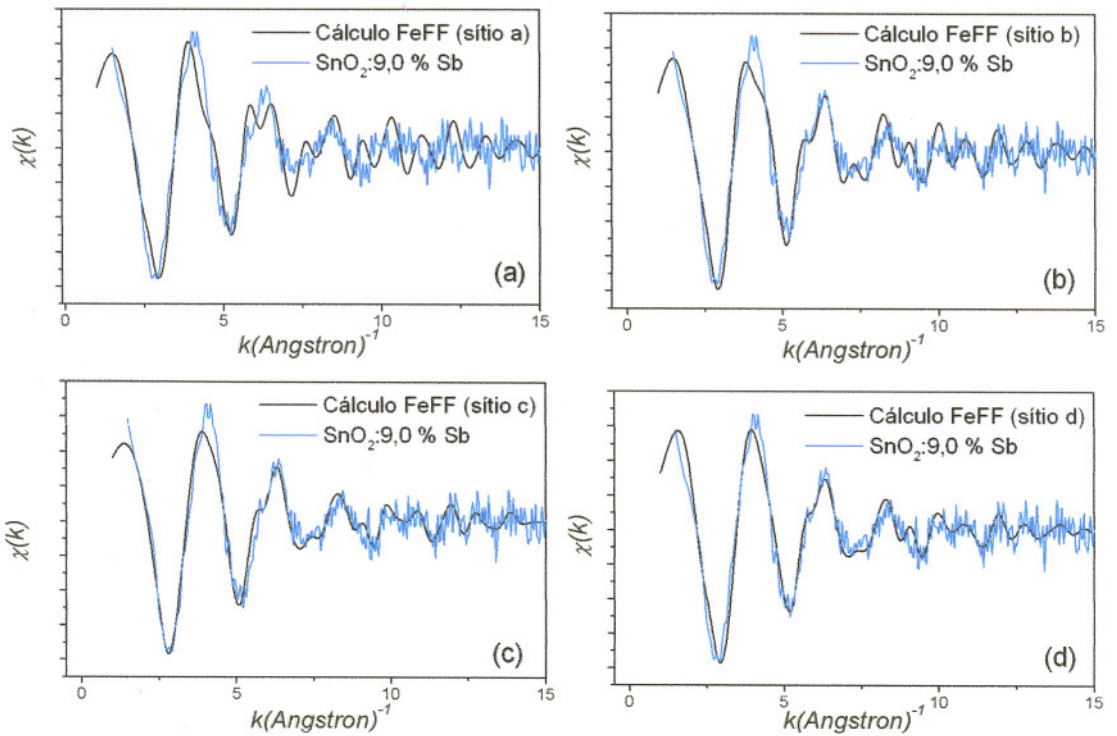


Figura 42: Espectros de EXAFS na borda K do Sb experimental (azul) e calculados pelo programa FEFF com Sb em sítios substitucionais ao Sn. A figura mostra uma comparação entre o sinal EXAFS experimental e os sinais EXAFS calculados para os sítios a (figura a), b (figura b), c (figura c) e d (figura d).

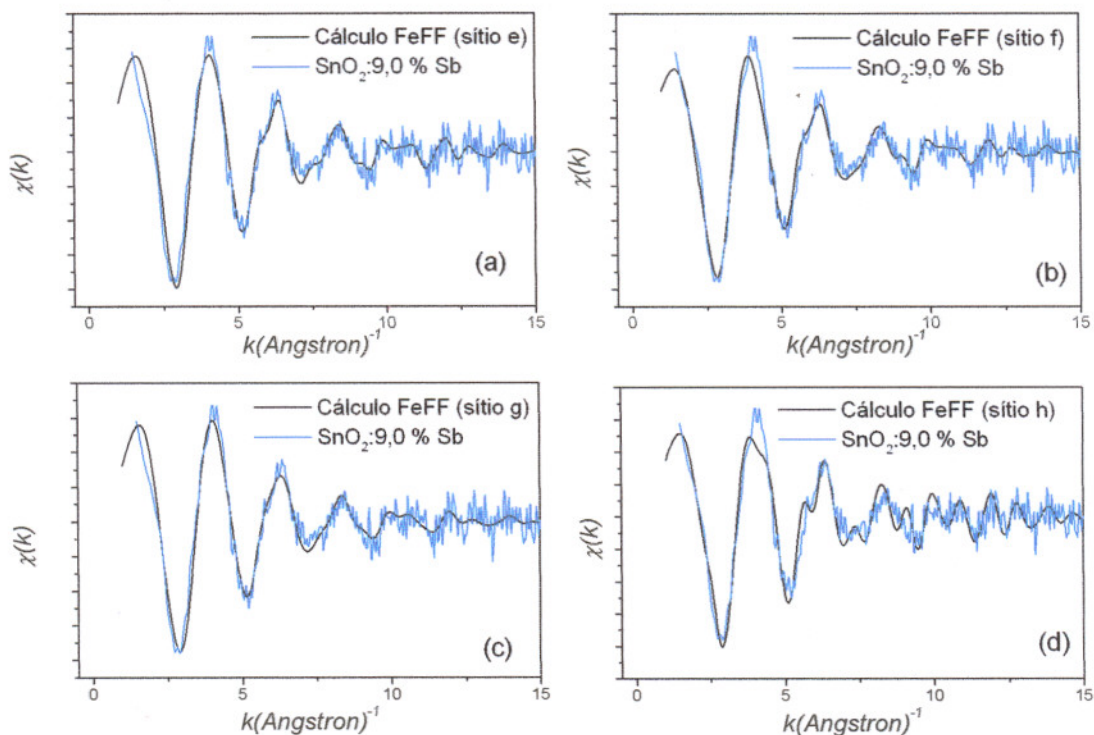


Figura 43: Espectros de EXAFS na borda K do Sb experimental (azul) e calculados pelo programa FEFF com Sb em sítios substitucionais ao Sn. A figura mostra uma comparação entre o sinal EXAFS experimental e os sinais EXAFS calculados para os sítios e (figura a), f (figura b), g (figura c) e h (figura d).

Pode ser visto pelas figuras 42 e 43, que considerando somente os sítios substitucionais, obtém-se uma relação em fase nas duas esferas de coordenação (Sb-O e Sb-Sn) quando o antimônio entra na rede em sítios superficiais (mais próximos da superfície do “cluster”). A comparação feita entre o espectro experimental de EXAFS na borda K do Sb para o filme de SnO₂:9,0 %Sb e os espectros teóricos calculados é ideal para os sítios e (figura 43 – parte a) e g (figura 43 – parte c). Com a finalidade de se

obter uma distinção da posição preferencial entre estes dois sítios, foi tomada a transformada de Fourier dos espectros calculados nestes sítios e comparada com a curva experimental para o filme. O resultado é mostrado na figura 44.

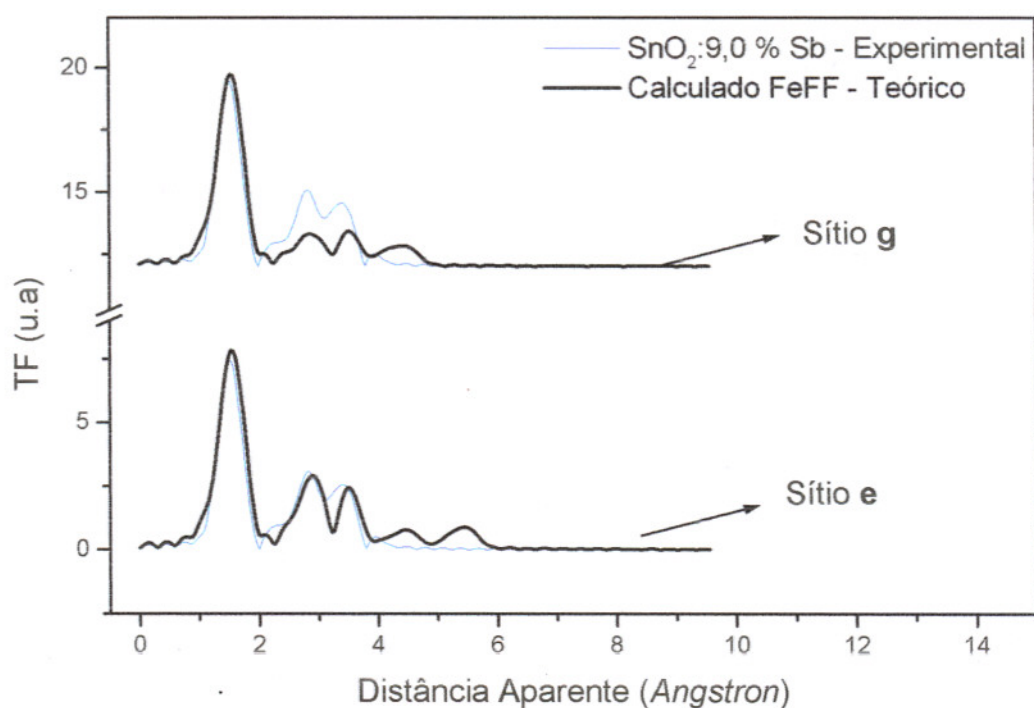


Figura 44 : Comparação entre a transformada de Fourier do sinal EXAFS experimental (filme SnO₂:9,0 % Sb) e aquelas obtidas pelos espectros EXAFS calculados nos sítios e e g. A figura mostra que o Sb entra na rede em substituição à Sn, preferencialmente no sítio e – na representação do “cluster” usada.

Estes resultados indicam que Sb entra na rede de SnO₂ em substituição a Sn⁺⁴ e preferencialmente, localizados em sítios da superfície do “cluster”. Como já visto por medidas de XANES, o Sb presente nos filmes tem oxidação +5, significando que Sb⁺⁵ substitui Sn⁺⁴ aumentando a concentração de elétrons livres e consequentemente, um aumento na condutividade elétrica do material é esperado com a dopagem. Contudo, o estudo da posição de Sb na rede, mostrou que o dopante está localizado em sítios superficiais (sítio e), dando a idéia de que a impureza está localizada na superfície do contorno de grão dos cristalitos, o que contribui para a barreira de potencial “intergrão. Além disso, a introdução de Sb em SnO₂ traz outras limitações como a diminuição do tamanho médio dos cristalitos, fato que será discutido na próxima seção. O pequeno tamanho dos cristalitos implica numa maior quantidade de grãos e uma menor mobilidade eletrônica.

V.3 – ESTIMATIVA DO TAMANHO DO GRÃO:

Medidas de XRD foram feitas em xerogéis e filmes finos de SnO₂ dopados com concentrações variadas de Sb, tratados a 550°C por 1 hora, em ar. Os resultados podem ser vistos respectivamente nas figuras 45 e 46, e estão coerentes quando comparados com a estrutura padrão esperada para SnO₂^[58]. Os picos de difração mostrados na figura 45, poderiam ser ainda melhor definidos se os pós analisados fossem tratados a temperaturas mais elevadas.

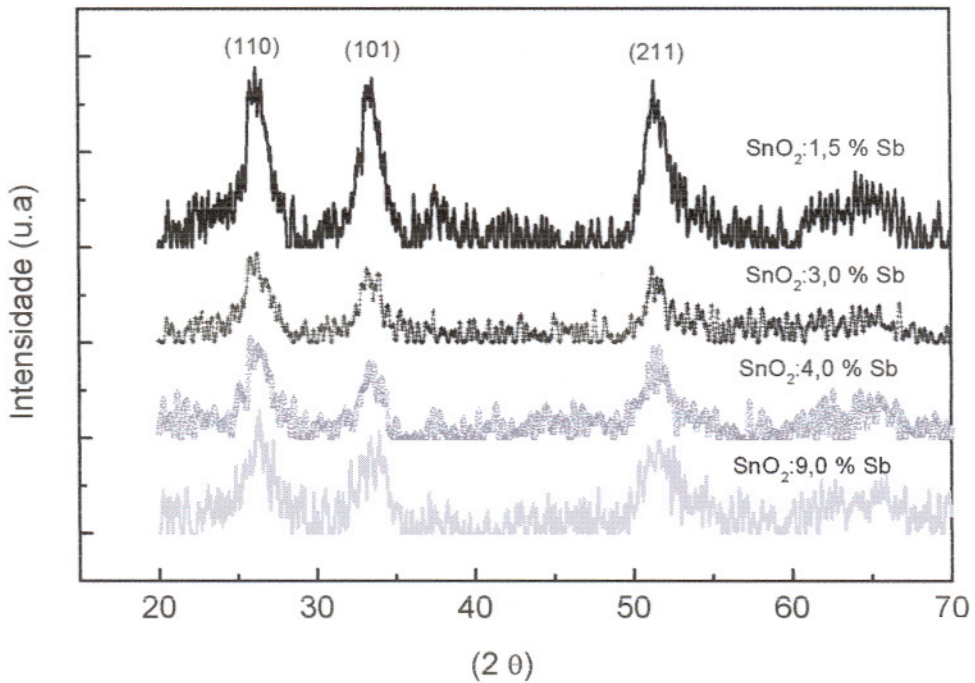


Figura 45 : Difração de Raios X em xerogéis de SnO_2 dopados com concentrações variadas de Sb. O resultado mostra a estrutura padrão esperada para SnO_2 , independente da concentração de antimônio. (Velocidade de varredura = 3,0 graus/min).

Além da baixa temperatura de tratamento térmico feito nos pós (550°C), o aspecto ruidoso das curvas apresentadas na figura 45, se deve a pouca quantidade de pó usada nestas análises. As pastilhas usadas nas medidas eram muito finas e frágeis, suscetíveis a rachaduras, o que impossibilitou a repetição das medidas.

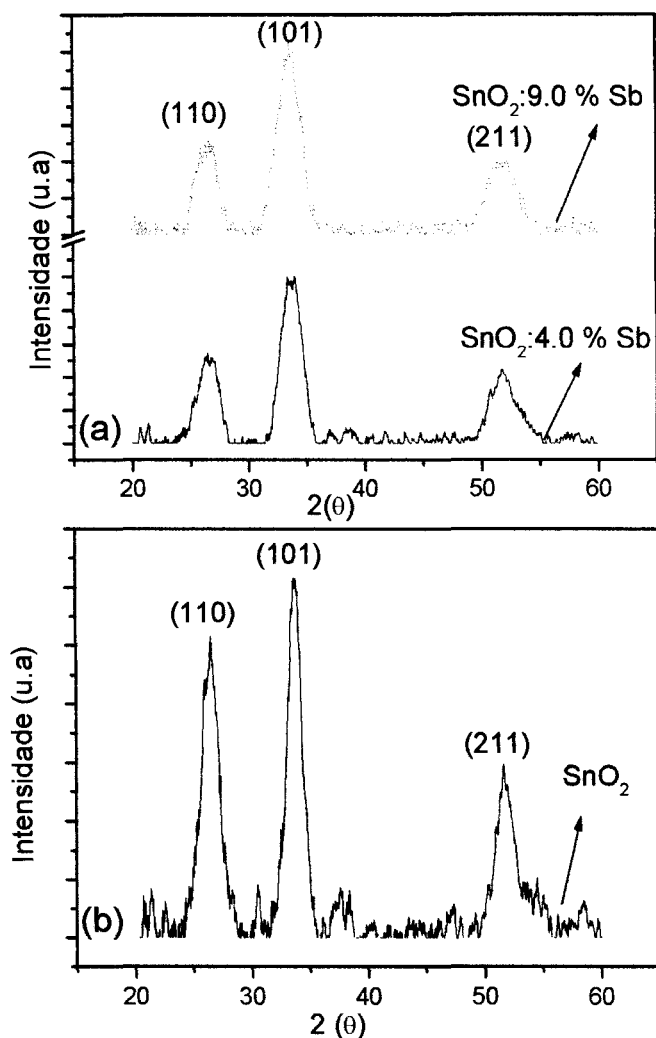


Figura 46: Difração de Raios X em filmes finos de SnO_2 dopados com concentrações variadas de Sb. A figura mostra a influência do substrato na direção preferencial de crescimento, que passa a ser a direção (101), diferentemente dos pós que têm a direção (110) como preferencial. (Velocidade de Varredura=1,0grau/min)

Uma estimativa do tamanho médio dos grãos foi feita pela equação de Scherrer (equação 5 descrita no capítulo III), e os valores obtidos para xerogéis e filmes finos

estão mostrados respectivamente, nas tabelas III e IV. Para esta análise foram consideradas as direções (110), (101) e (211), as quais são mais intensas em XRD de SnO_2 ; sendo que a direção (110) é a dominante^[83]. O crescimento preferencial na direção (110) foi observado para os xerogéis (figura 45), contudo para os filmes finos (figura 46) a direção de crescimento dominante é (101), provavelmente devido a influência do substrato que prejudica o sinal obtido à baixos ângulos de varredura, uma vez que a temperatura de tratamento térmico é a mesma nos pós e filmes.

TABELA III : Estimativa do tamanho médio do grão em xerogéis de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. O cálculo foi feito nas direções mais intensas das medidas de XRD.

Amostras	Tamanho do grão (nm)		
	(110)	(101)	(211)
$\text{SnO}_2\text{:1,5\%Sb}$	5,40	5,20	6,00
$\text{SnO}_2\text{:3,0\%Sb}$	4,30	5,00	5,80
$\text{SnO}_2\text{:4,0\%Sb}$	3,90	4,90	5,30
$\text{SnO}_2\text{:9,0\%Sb}$	3,70	3,80	4,30

TABELA IV : Estimativa do tamanho médio do grão em filmes finos de SnO_2 : não dopado (com 10 camadas depositadas) e dopados com 4,0 e 9,0 % de Sb (com 7 camadas de depósito).

Amostras	Tamanho do grão (nm)		
	(110)	(101)	(211)
SnO_2	5,10	6,01	4,85
$\text{SnO}_2\text{:4,0\%Sb}$	3,54	3,46	3,64
$\text{SnO}_2\text{:9,0\%Sb}$	3,36	3,39	3,08

Os resultados apresentados nas tabelas III e IV, indicam que o aumento da concentração de Sb diminui o tamanho médio do cristalito, em qualquer direção de crescimento. Este fato pode estar relacionado com a presença de Sb^{+5} em sítios superficiais (como visto no estudo por EXAFS) inibindo o crescimento do grão.

O tamanho reduzido dos grãos, com dimensões nanoscópicas estimadas por análises de XRD, indica a presença de uma grande quantidade de cristalitos no material. Este fato é ruim para a condutividade elétrica, pois o mecanismo de espalhamento eletrônico no contorno de grão aumenta com a grande quantidade de grãos. Com a hipótese de que o dopante está localizado na superfície dos grãos, há também um aumento na barreira de potencial das interfaces entre grãos, prejudicando a mobilidade eletrônica. Assim, a melhora da condutividade elétrica do SnO₂ com introdução de Sb está limitada a algumas ordens de grandeza, devido à baixa mobilidade eletrônica do material, apesar da alta concentração de portadores.

V.4 – MEDIDAS DE XPS:

A técnica de XPS (Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X) é muito eficiente no estudo das propriedades físico-químicas de materiais^[84], e tem sido usada para se determinar o efeito da adição de dopantes em SnO₂^[85-87]. Neste trabalho, foram feitas algumas medidas de XPS em um filme fino de SnO₂ dopado com 9,0% de Sb (com 10 camadas depositadas), tratado a temperatura de 550°C durante 1 hora em ar, a fim de obter uma análise das espécies químicas presentes na superfície do filme, que complementassem o estudo realizado com o uso de radiação síncrotron. Um exemplo de espectro de XPS obtido para o filmes de SnO₂:9,0%Sb está representado na figura 47.

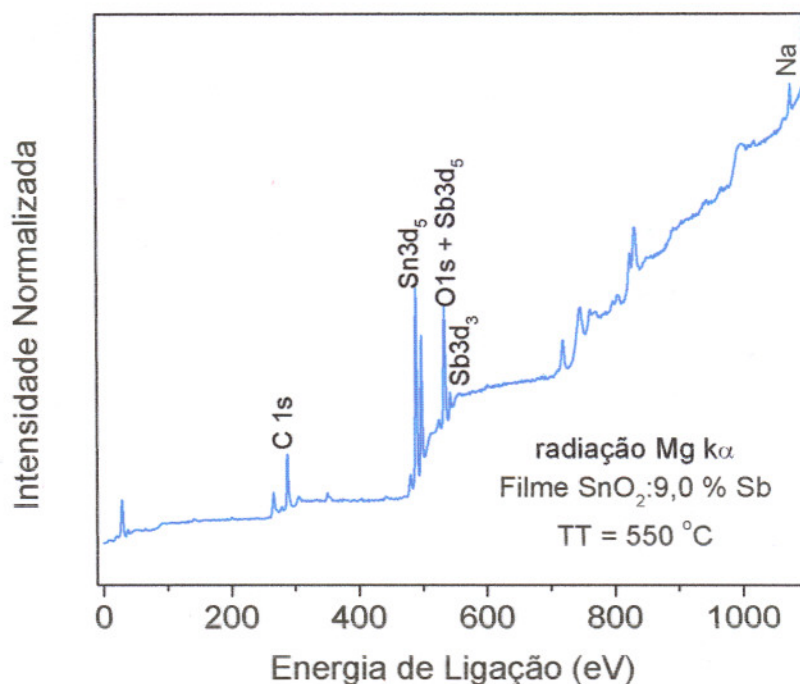


Figura 47: Espectro de XPS obtido para filme de SnO_2 :9,0 % de Sb tratado à 550°C

Na figura 47 podem ser observados picos maiores em 485 e 493eV, relativos a um duplo sinal (“doublet”) $\text{Sn}3d_{5/2}$ e, um pico em torno de 530eV relacionado a superposição $\text{O}1s$ e $\text{Sb}3d_{5/2}$, é mostrado também um segundo pico relativo ao antimônio em torno de 540eV ($\text{Sb}3d_{3/2}$). Pode ser visto ainda na figura, um pico em 284eV ($\text{C}1s$) e um pequeno sinal em 1070eV ($\text{Na}1s$), provavelmente devido a contribuição do substrato. É importante mencionar que não foi observado a presença de Flúor(F), presente no

reagente inicial usado para a dopagem(SbF_3), sendo que F é um conhecido dopante tipo-n em SnO_2 ^[8] e poderia influenciar a condutividade elétrica do material. Para uma melhor visualização dos picos principais obtidos, a figura 48 traz uma imagem detalhada deste espectro na região entre 460 e 560eV.

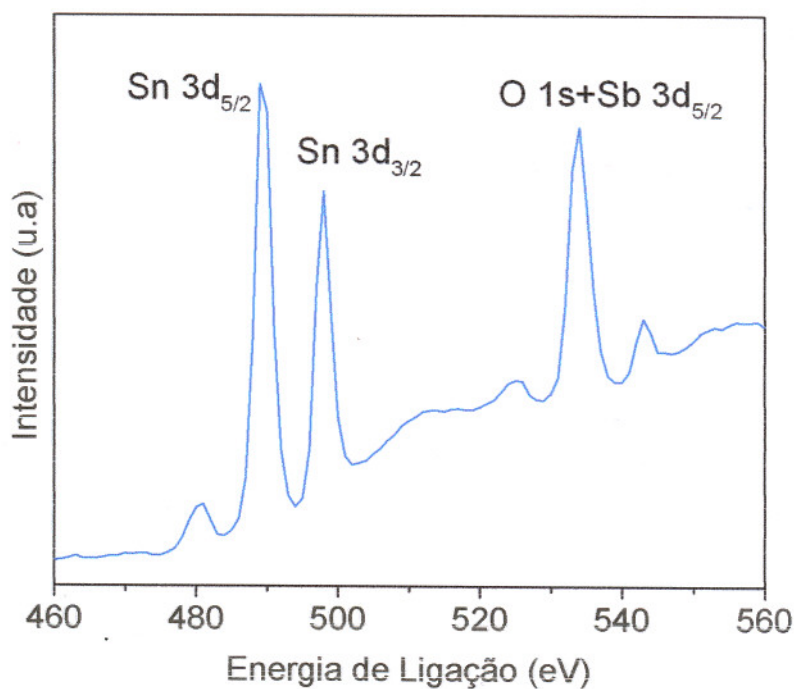


Figura 48 : Detalhe do Espectro de XPS para SnO_2 :9,0 %Sb. A figura mostra a contribuição entre 460 e 560eV.

O pico principal relacionado a átomos de oxigênio e antimônio ($O1s$ e $Sb3d_{5/2}$) é superposto ao redor de 530eV, como mencionado, logo a contribuição de cada átomo não pode ser observada com clareza na figura 48. Contudo, o fato de ocorrer esta superposição sugere que o Sb está presente no filme em substituição a Sn ligado à oxigênio na rede. Além disso, a presença de Sb no filme é confirmada por outro pico em torno de 540eV relativo a $Sb3d_{3/2}$.

Uma análise quantitativa de oxigênio e antimônio é feita pela deconvolução do pico superposto na figura 48 (em 530eV), usando a razão de 3:1 para $Sb3d_{5/2}$ e $Sb3d_{3/2}$ e, observando uma separação entre os sinais de 9,4eV^[88]. O valor obtido na deconvolução é cerca de 5,5% de Sb presente no filme. Considerando que a concentração de Sb na solução inicial é 9,0%, o valor de concentração estimado por XPS pode estar reduzido por duas razões : a primeira é a existência de fenômenos de convecção e tensão superficial na formação da interface do filme de $SnO_2:Sb$, que poderia deixar parte do dopante segregado na fase líquida durante o processo de deposição via SGDC, sendo assim, a dopagem efetiva seria menor que a composição da solução inicial; a segunda razão pode estar relacionada ao fato de que os dados de XPS são avaliados considerando poucos angstroms da superfície do filme, o que representaria o contorno de grão das camadas superficiais, sugerindo uma maior concentração fora do alcance da medida de XPS. A figura 49 mostra o espectro XPS entre as regiões de 520 a 540eV para uma melhor visualização da contribuição de Sb, com a identificação do segundo pico ($Sb3d_{3/2}$).

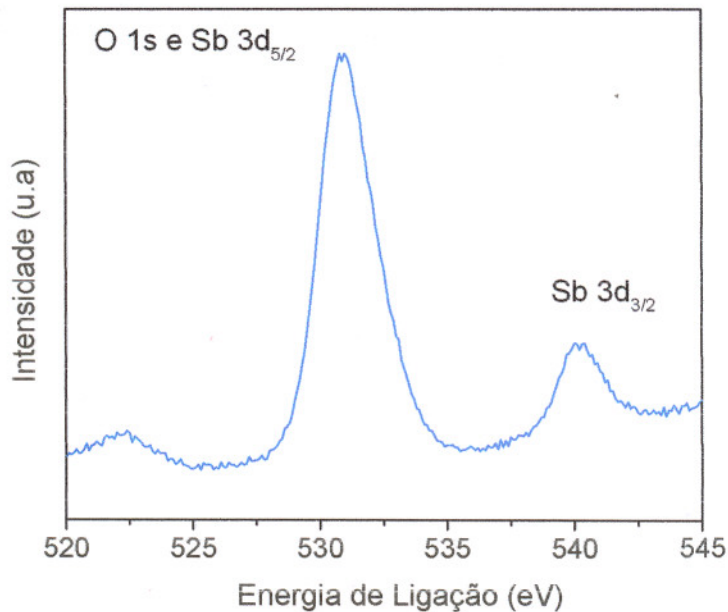


Figura 49 : XPS entre 520 e 545 eV para identificação de Sb em $\text{SnO}_2:9,0\% \text{Sb}$.

De acordo com a literatura^[89], o aspecto observado na figura 49 é característico de óxido de antimônio desde que apresenta bandas largas comparadas ao XPS do Sb metálico. A banda em $\text{Sb}3d_{3/2}$, vista na figura 49, é atribuída a contribuição dos diferentes estados de oxidação do antimônio: 540,1eV (Sb^{+5}) e 539,2eV(Sb^{+3})^[90]. A deconvolução desta banda ($\text{Sb}3d_{3/2}$) pelo método desenvolvido por Terrier et al.^[4] indicou que o Sb está predominantemente no estado de oxidação +5 no filme.

Neste trabalho as análises de XPS foram feitas como medidas complementares, procurando verificar a presença de Sb no filme. Estas análises sugerem, em concordância com as medidas de EXAFS, que o que o Sb está presente no filme em substituição a Sn. Uma investigação quantitativa mais completa de XPS é proposta de trabalhos futuros.

VI- ANÁLISES DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES FINOS DE SnO_2 :

Em materiais semicondutores o valor da energia de transição de banda (“gap”) é usualmente verificado por análises do espectro de absorção ótica^[4]. Isto é feito investigando as transições sofridas por um elétron no processo de absorção ótica, ou seja, um fóton absorvido de energia conhecida excita um elétron da banda de valência (B.V.) para a banda de condução (B.C.), permitindo um estudo da estrutura de banda do semicondutor^[91].

Para determinada energia do feixe de luz incidente ($h\nu$), a taxa relativa de decréscimo na intensidade da luz no caminho de propagação é chamada de coeficiente de absorção ótica, e está relacionada com a espessura do material absorvedor como descrito na equação(14):

$$\alpha = \frac{2,303.DO}{L} \quad (14)$$

Onde : L é a espessura do material, e

DO é a densidade ótica ou Absorbância, dada pela relação logarítmica da intensidade incidente pela intensidade que deixa o material (transmitida).

O coeficiente de absorção ótica de um material semiconductor está relacionado às possíveis transições eletrônicas entre estados separados pela largura da energia do “gap”; estas transições podem ser diretas ou indiretas. A figura 50 esquematiza estruturas de bandas parabólicas ilustrando as transições diretas permitidas (a) e indiretas (b) entre os estados E_i (inicial) e E_f (final), sendo E_g (energia do gap) a largura entre o máximo da banda de valência (BV) e o mínimo da banda de condução (BC). Sendo ainda E_p a energia de fônons necessários para completar a transição.

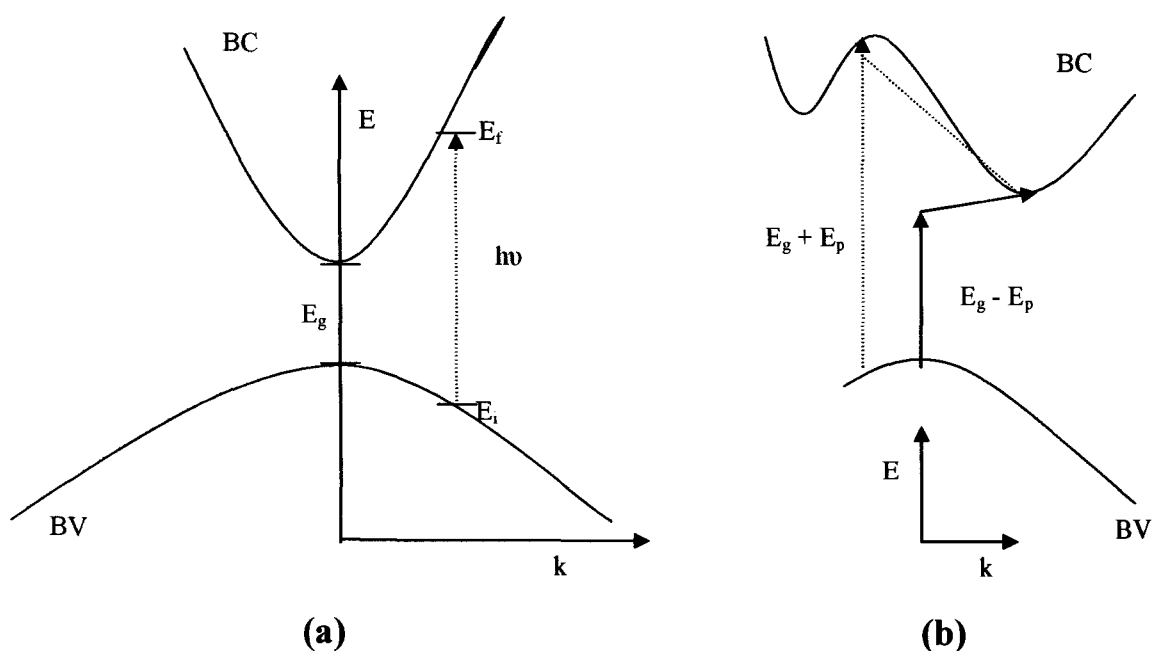


Figura 50: Representação das transições eletrônicas possíveis na absorção ótica de forma direta (parte a) e de forma indireta entre vales indiretos (parte b).

Em linhas gerais e como esquematiza a figura 50 (parte a), nas transições diretas o elétron é excitado por $h\nu$ de um estado de energia inicial (E_i) na BV para um estado de energia final (E_f) na BC conservando seu momento de cristal, ou seja, na mesmo valor de k da rede cristalina. Já nas transições indiretas (parte b da figura), o elétron é excitado por $h\nu \pm E_p$, uma vez que é necessária uma mudança no momento cristalino (transição em k diferentes), resultando na participação de fônons no processo.

Assim, um semiconductor de “gap” direto é aquele em que a transição eletrônica da BV para a BC não necessita de uma variação no momento do cristal. Quando ocorre esta mudança no momento do cristal numa transição, é chamado semiconductor de “gap” indireto. De forma geral, o coeficiente de absorção ótica em materiais semicondutores com transições próximas ao “gap” é dado por^[91]:

$$(\alpha h\nu)^{2/y} = A (h\nu - E_g) \quad (15)$$

Onde: α é o coeficiente de absorção ótica

A é uma constante de proporcionalidade,

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

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

Filmes finos de SnO_2 elaborados via SGDC têm energia do gap (E_g) variando entre 3,5-4,0eV^[92] com transição indireta. Assim, é esperado um aumento na absorção ótica dos filmes em torno de 310-360nm, entretanto, os filmes estudados

neste trabalho foram feitos sobre substrato de vidro e como mostra a figura 51, o substrato influencia a absorção neste intervalo de comprimentos de onda. Esta figura traz espectros de absorção ótica para filmes finos de SnO₂ com 10 camadas depositadas sobre substrato de quartzo e vidro, e mostra que a investigação do gap de SnO₂ deve ser feita em filmes depositados sobre quartzo, uma vez que o substrato de vidro tem alta absorção na região de 360nm dificultando assim, qualquer informação da forma do espectro dos filmes nesta região.

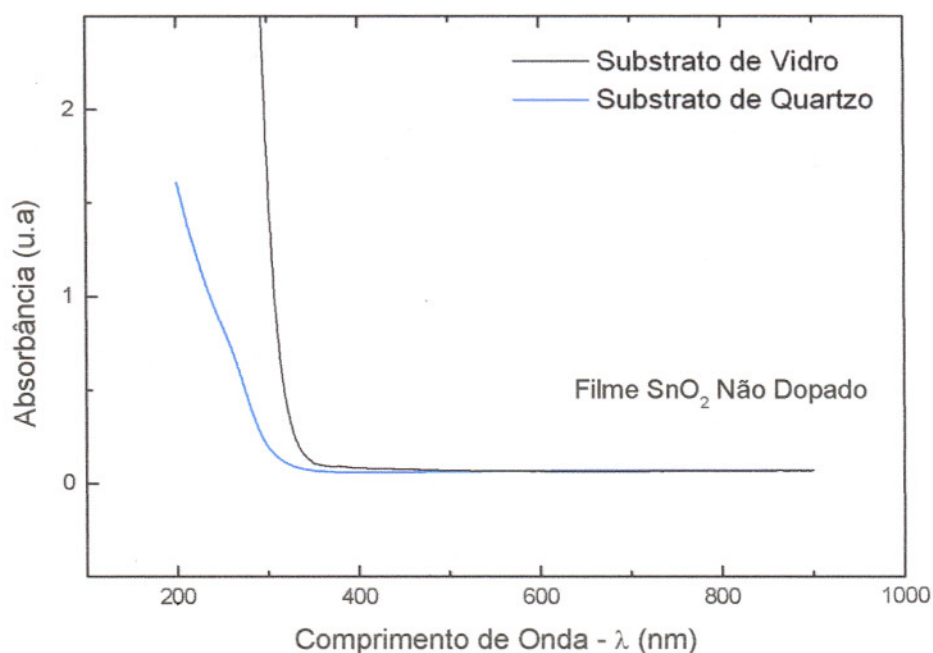


Figura 51: Influência do substrato na absorção ótica dos filmes. A figura mostra que análises do gap do material deve ser feita em filmes depositados sobre quartzo, uma vez que o substrato de vidro borossilicato tem absorção na região de energia do bandgap.

Para a estimativa do gap de energia, foram então calculados os coeficientes de absorção ótica α e feito um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $(h\nu)$ para a amostra de SnO_2 feita sobre quartzo. O resultado pode ser visto na figura 52 e mostra um valor de energia de transição de $3,5\pm 0,06\text{eV}$, observado pela extrapolação da região linear cortando o eixo x da figura. A dopagem com Sb não influencia o valor médio de energia de banda para o material, fato já observado em trabalhos anteriores^[91].

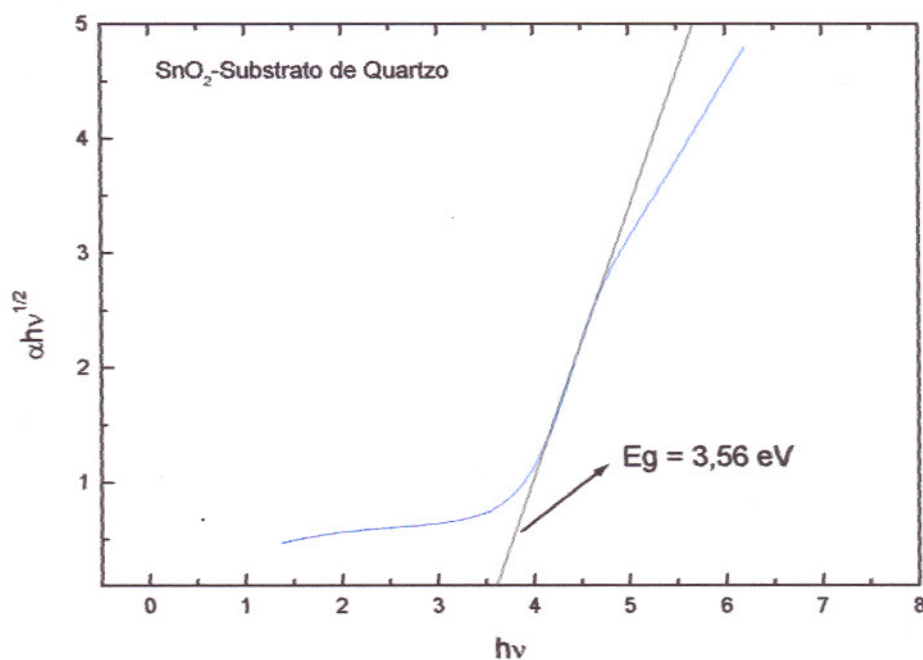


Figura 52: Representação da determinação do bangap indireto por medidas de absorção em filme fino de SnO_2 não dopado feito sobre quartzo.

Com o intuito de se verificar o efeito da dopagem com Sb nas propriedades óticas de filmes finos de SnO_2 , foram feitas medidas de transmitância num vasto intervalo de comprimento de onda em regiões do ultravioleta, visível e infravermelho(UV-Vis-iV). Os filmes usados nestas análises foram feitos sobre substrato de vidro.

A figura 53 mostra o resultado da medida de transmitância feita no intervalo de 200-900nm, para filmes finos de SnO_2 , SnO_2 :4,0 %Sb e SnO_2 :9,0%Sb, ambos com 10 camadas depositadas. Pela figura, pode ser visto que a incorporação de Sb não influencia a transmissão ótica na região do ultravioleta e visível. De acordo com a literatura^[93] filmes finos de óxidos metálicos são caracterizados por uma boa transparência ótica (transmissão de 80-90% da luz visível). Assim como visto na figura 53, mesmo uma grande quantidade de antimônio, neste caso 9% de Sb, não prejudica a qualidade ótica, ou transparência das amostras.

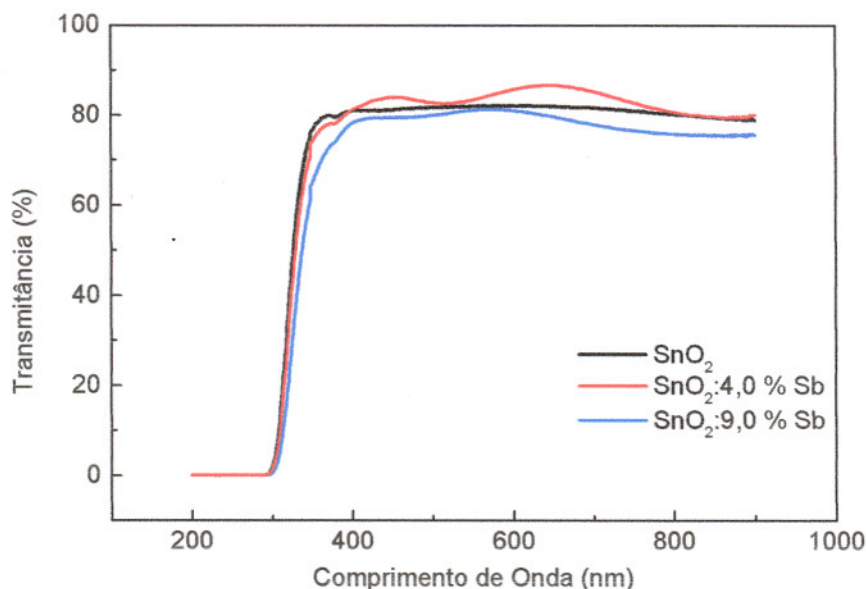


Figura 53 : Transmitância em função do Comprimento de Onda, na região do UV-Vis(200-900nm), para filmes de SnO_2 , SnO_2 : 4,0 % Sb e SnO_2 : 9,0 % Sb. Pode ser visto que a dopagem com Sb não piora a qualidade ótica (transparência) dos filmes, já que o efeito do dopante é bem pequeno nesta região.

VI.1 – MEDIDAS NO INFRAVERMELHO:

Resultados de transmitância na região do infravermelho para estes filmes podem ser vistos na figura 54, a qual mostra o espectro obtido entre 800-2500nm e 2520-5000nm. A separação no eixo x desta figura foi feita para a visualização do sinal obtido em equipamentos diferentes.

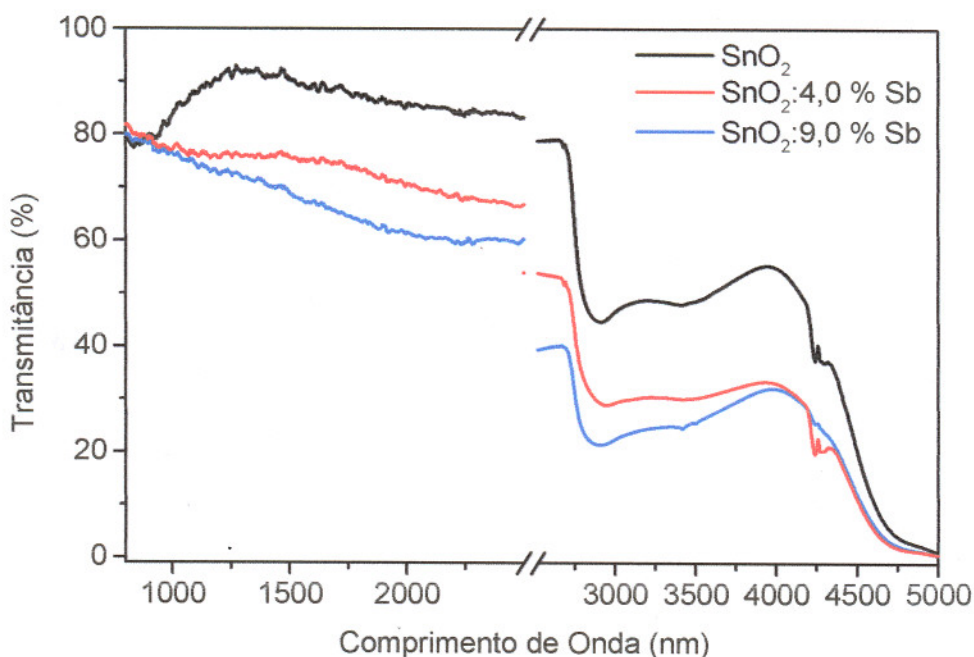


Figura 54 : Transmitância em função do Comprimento de Onda, na região do infravermelho (800-2500nm e 2520-5000nm) para filmes de SnO₂, SnO₂ : 4,0 % Sb e SnO₂:9,0 % Sb. Pode ser visto que a transmitância óptica diminui a partir de certa região do espectro, proporcionalmente a adição de Sb.

É possível se observar pela figura 54 que ocorre uma separação das curvas em torno de 900nm, ou seja, há uma diminuição da transmitância com o aumento da concentração de Sb, que se deve a alta reflexão ótica destes filmes na região do infravermelho, como pode ser visto na figura 55. Este resultado já foi apresentado anteriormente^[91] e foi reproduzido aqui para efeito de comparação.

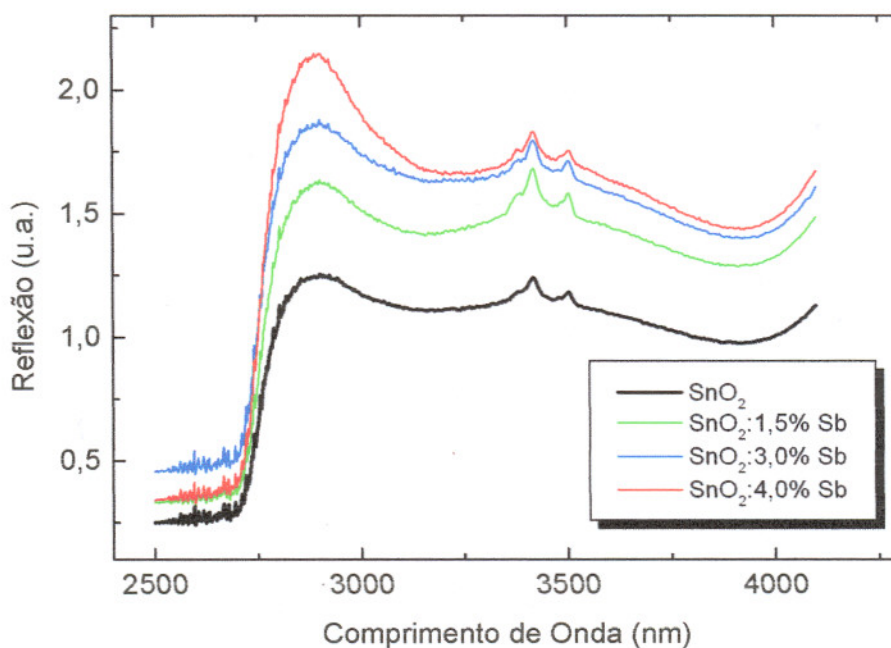


Figura 55: Reflexão no infravermelho próximo para filmes de SnO₂ dopados com concentrações variadas de Sb.

Este aumento na reflexão visto na figura 55, está relacionado ao aumento na concentração de portadores promovida pela adição de Sb e como já discutido no capítulo III, pode ser explicado pela teoria de Drude^[21]. Ainda que fosse esperado uma queda abrupta na transmitância das amostras dopadas, pode-se considerar que a

separação entre os espectros da amostra não dopada e as dopadas com Sb, observado na figura 54, é somente devido a presença do dopante, sendo assim, podemos interpretá-la como uma separação gerada pela presença de elétrons livres que se opõem a propagação da radiação através dos filmes.

Segundo esta teoria, a propagação da radiação através dos filmes está relacionada a frequência da oscilação plasma, definida pela equação (13) do capítulo III e, é diretamente proporcional a concentração de portadores. Usando esta equação então, é possível se estimar a concentração de portadores conhecendo-se o comprimento de onda (ou frequência) da oscilação plasma. A figura 56 traz o espectro de transmitância para estas amostras entre 850-950nm mostrando o cruzamento entre os espectros da amostra não dopada com as dopadas.

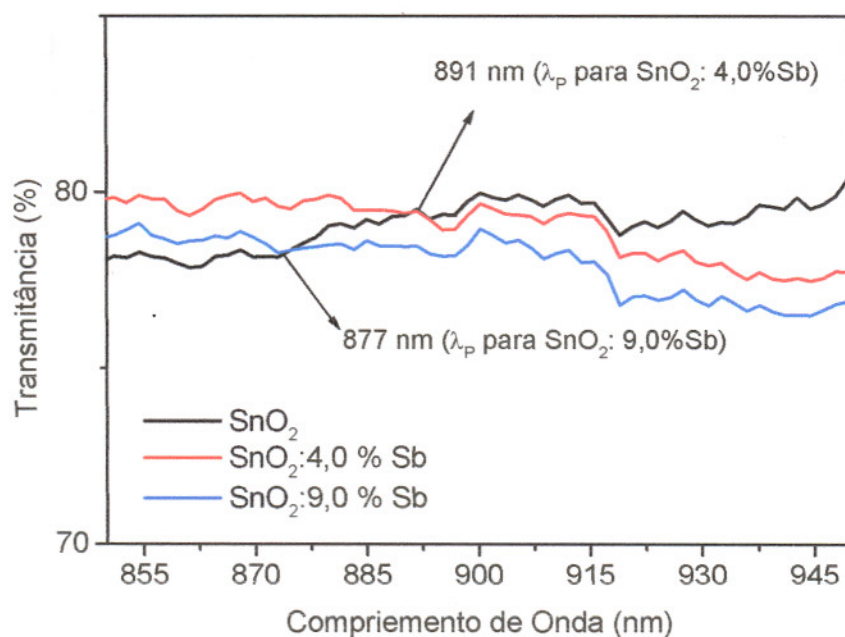


Figura 56 : Transmitância em função do Comprimento de Onda na região de 850-950nm para a visualização da separação entre a curva de SnO₂ e as curvas das amostras dopadas com Sb.

Interpretando esta separação dos espectros das amostras dopadas em relação a não dopada, como o comprimento de onda plasma (λ_p), estimados em 891nm para o filme de SnO₂:4,0%Sb e 877nm para o filme de SnO₂:9,0%Sb, pode-se avaliar as concentrações de portadores como $N = 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ para o filme de SnO₂:4,0%Sb e $N = 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ para o filme de SnO₂:9,0%Sb.

Devido a proximidade nos valores de separação das curvas obtidos, uma alta concentração de portadores foi estimada para ambos filmes dopados, o que põe em dúvida a precisão nos valores de N encontrados, ainda que para estes níveis de dopagem (4% e 9% de Sb) estes filmes deveriam ser completamente degenerados. Entretanto, o fato da amostra dopada com 9,0%Sb apresentar um menor valor de λ_p (maior N) em relação a amostra com 4,0%Sb, reforça a hipótese baseada na teoria de Drude.

Sendo assim, as análises óticas no infravermelho próximo feitas nos filmes estimaram uma alta concentração de portadores presente nas amostras. Com os valores encontrados, os filmes deveriam se comportar como semicondutores degenerados. Contudo, os resultados de caracterização elétrica já vistos no capítulo IV, indicam uma baixa condutividade elétrica nestes filmes, ainda que uma pequena melhora é observada com a introdução de Sb. Este fato confirma o estudo feito neste trabalho e mostra que a condutividade elétrica é baixa em filmes finos de SnO₂:Sb feitos via SGDC, mesmo com uma alta concentração de portadores presentes, devido à baixa mobilidade eletrônica.

Vários fatores como já discutidos, contribuem para esta baixa mobilidade eletrônica, tais como a grande quantidade de grãos de tamanho nanoscópicos presente no material, tornando o espalhamento eletrônico no contorno de grão o mecanismo dominante para a condução. Sendo assim, a formação de barreira de

potencial na região “intergrãos” prejudica a mobilidade dos portadores. Além disso, a alta porosidade (cerca de 30%) obtidas anteriormente^[91] nas camadas depositadas via sol-gel dip-coating, decresce a mobilidade.

CONCLUSÕES GERAIS:

Neste trabalho, foram analisadas as características elétricas, óticas e estruturais de filmes finos de SnO_2 dopados com Sb feitos via sol-gel dip-coating, buscando se entender o comportamento do transporte elétrico. As diversas caracterizações feitas nas amostras (pós e filmes finos), mostraram-se importantes para a compreensão dos fenômenos envolvidos na condutividade elétrica de dióxido de estanho.

Em análises da fotoexcitação de um filme de SnO_2 com luz monocromática advinda de uma fonte de deutério, ou seja no experimento de fotocondutividade a várias temperaturas, foi observado o comportamento da eficiência quântica do processo de geração da fotocorrente, o que é mostrado a temperatura ambiente (298K), e verificado um aumento da fotocondutividade que se inicia próxima a região de transição de banda (“bandgap”) e continua aumentando para regiões com energia de excitação muito maior que a de transição de “bandgap”. Este efeito está relacionado com a recombinação de elétrons e buracos com espécies de oxigênio, a qual também explica a fotocondutividade

persistente verificada ao se iluminar o filme de SnO_2 com um laser de Nd:YAG (266nm), ou seja, o fato da condutividade permanecer inalterada mesmo após a remoção do laser. De forma geral, o efeito do laser é de aumentar a condutividade elétrica do filme até ocorrer uma saturação. Este aumento na condutividade é maior, quanto mais baixa é a temperatura que é deixada a amostra. Isto pode ser atribuído a mobilidade do filme que tem como mecanismo dominante o espalhamento no contorno de grão. A mobilidade no contorno de grão é inversamente proporcional a temperatura.

Nas análises envolvendo as caracterizações elétricas, foi observado o caráter doador do dopante (Sb) com um aumento na condutividade elétrica de 2 ordens de grandezas em filmes de $\text{SnO}_2:9,0\%\text{Sb}$, quando comparados à filmes não dopados. Além disso, estimando a energia de ativação para altas temperatura ($T > 100\text{K}$), foi observado na amostra não dopada um nível profundo relacionado ao nível de vacâncias de oxigênio. Nas amostras dopadas (4,0% e 9,0% Sb) os níveis profundos calculados têm relação com defeitos promovidos pela introdução de Sb ou ainda ao fenômeno de adsorção de oxigênio no contorno de grão do material.

Através das caracterizações estruturais, foi possível verificar por medidas de XANES que após o tratamento térmico de 550°C , o antimônio mantém-se em estado de oxidação Sb^{+5} para todas as amostras estudadas, independente da concentração de dopante, como também do método de preparação utilizado (PI ou PII). Assim, o tratamento térmico feito nas amostras é o fator principal para que ocorra a oxidação do antimônio de Sb^{+3} , presente nos reagentes iniciais (SbF_3) usados na preparação das soluções coloidais, para Sb^{+5} .

A investigação da estrutura em torno do átomo de Sn, feitas por EXAFS mostrou-se bastante satisfatória para a primeira esfera de coordenação (Sn-O), contudo são necessárias amostras mais espessas e concentradas em estanho, para se obter melhores resultados com relação à segunda esfera de coordenação (Sn-Sn). Foi possível observar a influência do dopante nas coordenadas da primeira esfera com a diminuição do número de vizinhos de O ao redor do Sn, proporcional à adição de Sb; induzindo a deformações importantes na esfera de coordenação Sn-O na rede de SnO₂ com a introdução do dopante, como aumento de vacâncias de oxigênio.

O estudo da estrutura em torno do átomo de Sb feito por medidas de EXAFS na borda K do Sb, só foi possível em filmes preparados pelo procedimento II devido à concentração inicial da solução de depósito. Similaridade nas oscilações EXAFS da borda K do Sb com as da borda K do Sn foi observada no filme de SnO₂:9,0%Sb, sugerindo que o Sb entra na rede de SnO₂ em posições substitucionais ao átomo de Sn. As medidas de XPS feita no filme, confirmou esta hipótese.

Esta investigação da posição de Sb na rede do material, foi feita usando uma simulação numérica em uma malha (“cluster”) de SnO₂ com posições substitucionais definidas. Os resultados indicam que Sb entra na rede em sítios substitucionais aos átomos de estanho preferencialmente na superfície do “cluster”; o que em nosso caso significa, Sb⁺⁵ em substituição a Sn⁺⁴. Isso representaria uma melhora na condutividade do material, pois o átomo de Sb agiria como um doador, aumentando a concentração de elétrons livres. Contudo, este estudo nos dá a idéia de que a impureza está localizada na superfície do contorno de grão dos cristalitos, que afeta a barreira de potencial “intergrão”, contribuindo para diminuir a mobilidade eletrônica.

Por análises de XRD, foi observado que o crescimento do tamanho médio dos cristalitos é inibido pela introdução de Sb. Isto é coerente com os resultados de EXAFS, uma vez que pelo estudo realizado, parte da impureza está localizada em sítios superficiais do contorno de grão, o que propiciaria uma diminuição dos cristalitos.

A análise das propriedades óticas na região do ultravioleta-visível mostraram que a influência da incorporação de Sb é pequena nesta região, propiciando a deposição de filmes finos com alta transparência, mesmo com uma grande concentração de dopante (cerca de 9,0% de Sb). Já na região do infravermelho próximo, foi observado que o aumento da quantidade de Sb diminui a transmitância dos filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ proporcionalmente à adição de dopante, devido à alta reflexão ótica dos filmes nesta região. Este aumento na reflexão está relacionado ao aumento na concentração de portadores, além da variação da rugosidade nas superfícies dos filmes, fatos estes promovidos pela adição de Sb. Usando a teoria de Drude, foi estimada uma concentração média de portadores da ordem de 10^{20}cm^{-3} presentes nos filmes dopados. Esta alta concentração de portadores deveria resultar em filmes finos altamente degenerados com condutividade elétrica superior a encontrada nas caracterizações elétricas feitas. Isto enfatiza a idéia de que em filmes feitos por SGDC a mobilidade eletrônica dos portadores é baixa.

De uma maneira geral, foi observado neste trabalho que o transporte elétrico em SnO_2 está relacionado com fenômenos de adsorção de oxigênio, adição de impurezas (dopagem) e ainda características do método usado na preparação usado. No caso dos filmes feitos via sol-gel dip-coating (SGDC), o pequeno tamanho dos cristalitos formados implica numa maior quantidade de grãos e, conseqüentemente uma menor

mobilidade eletrônica. Além disso, espécies de oxigênio adsorvidas na superfície e contorno de grão do material, contribuem para uma diminuição da condutividade elétrica. A dopagem com Sb com estado de oxidação Sb^{+5} em substituição à Sn^{+4} , promove um aumento na concentração de portadores tipo-n, mas devido a localização do dopante na superfície dos cristalitos, inibe o crescimento dos grãos. Sendo assim, em comparação à outras técnicas de preparação de filmes finos de óxidos metálicos, filmes de $SnO_2:Sb$ feitos via SGDC tem uma menor condutividade elétrica relacionada principalmente, à baixa mobilidade eletrônica destes portadores.

Neste sentido, acreditamos que o problema da baixa condutividade elétrica possa ser amenizado com variações nos parâmetros de preparação destes filmes via SGDC, tais como:

- Maior temperatura de tratamento térmico dos filmes, o que promoveria a formação de grãos maiores;
- A deposição das camadas em vácuo, o que diminuiria o fenômeno de adsorção de oxigênio na formação dos filmes;
- Preparação de Soluções Coloidais mais viscosas, o que propiciaria a formação de filmes menos porosos, uma vez que um menor número de camadas seriam depositadas.

A investigação dos fatores que influenciam o transporte elétrico em SnO_2 elaborado via sol-gel, se justifica a medida que as aplicações tecnológicas deste material aumentam. Esperamos ainda, que os resultados obtidos nesta pesquisa auxiliem na

compreensão das propriedades elétricas de SnO_2 , e no aprimoramento da qualidade das amostras para sua utilização como eletrodos transparentes.

Em relação a proposta realizada neste trabalho, ainda são relevantes investigações mais detalhadas sobre alguns parâmetros, o que poderia ser realizado em trabalhos futuros, tais como: estudar possíveis variações na condutividade elétrica dos filmes de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ promovidas pelas condições atmosféricas de tratamento térmico (Argônio, Nitrogênio); verificar a quantidade de dopante que é efetivamente incorporada em SnO_2 (pós), através de medidas de EXAFS em amostras de SnO_2 com Sb ancorado na superfície e contorno de grão da matriz; realizar experimentos de fotocondutividade no sentido de varredura (200→400nm), além de usar filmes dopados com Sb nas medidas, e analisar as prováveis mudanças; variar a técnica de deposição dos filmes (via sol-gel), como “spin-coating” e “spray-coating” e verificar a influência de cada técnica no comportamento elétrico do material; fazer uma investigação quantitativa mais completa de XPS, variando as concentrações de dopantes e a temperatura de tratamento térmico nos filmes; fazer medidas de Espectroscopia Raman, a fim de verificar as variações vibracionais quando o antimônio oxidado (de Sb^{+3} para Sb^{+5}) entra na rede em substituição à átomos de Sn, principalmente em relação as ligações Sb-O; além de medir a concentração efetiva de portadores presentes nos filmes (efeito Hall em função da temperatura).

PUBLICAÇÕES

Nesta parte, será apresentada uma síntese dos trabalhos mais relevantes publicados desde o início do doutorado.

Artigos em Periódicos :

1. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; LISBOA-FILHO, P.N.; SANTOS, C.M.; *Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO₂ thin films, deposited via sol-gel*, Journal Phys. Chem. Materials (aceito)
2. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; MORAIS, E. A.; SANTILLI, C.V.; MIRANDA, P.B.; PEREIRA, T. J.; *Ultraviolet excitation of photoconductivity in thin films of sol-gel SnO₂*, Journal of the European Ceramic Society **25**, 2825-2828 (2005)
3. MORAIS, E. A.; SCALVI, L.V.A.; RIBEIRO, S.J.L.; GERALDO, V.; *Poole-Frenkel effect in Er doped SnO₂ thin films deposited by dip-coating*, Phys. Stat. Sol. (a) **202**, 301-308 (2005).
4. MORAIS, E. A.; SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; SCALVI, R. M. F.; RIBEIRO, S.J.L.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H.; *Electro-Optical Properties of Er-doped SnO₂ thin films*, Journal of the European Ceramic Society **24**, 1857-1860 (2004).

5. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; SAEKI, M. J.; PEREIRA, T.J.; SANTILLI, C.V.; *Influence of Intermediate Annealing and Substrate Nature on Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films*, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo **22**, 17-21 (2003).
6. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; MORAIS, E. A.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H.; *Sb-Doping Effects and Oxygen Adsorption in SnO₂ Thin Films Deposited via Sol-Gel*, Materials Research **6**, 451-456 (2003).
7. MORAIS, E. A.; SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; RIBEIRO, S.J.L.; SANTILLI, C.V.; *Er Rare-earth Incorporation in Sol-Gel SnO₂*, Materials Research **6**, 445-449 (2003).
8. SCALVI L.V.A.; GERALDO, V.; MESSIAS F.R.; LI M.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H.; *Contribution of Oxygen related defects to the Electronic Transport in SnO₂ Sol-Gel Films*, Radiation Effects e Defects in Solids, **156**, 145-149 (2001).

Artigos em Anais de Congresso

1. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; BRIOIS, V.; PEREIRA, T.J.; SANTILLI, C.V.; *Mecanismos da Condutividade Elétrica em Filmes Finos de SnO₂ Nanoestruturados, Depositados via Sol-Gel*, Anais do VI Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, p. 85 – 89 (2005).
2. RAVARO, L.P.; SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; MORAIS, E. A.; PEREIRA, T.J.; *Influência do aumento da viscosidade nas propriedades de filmes finos de SnO₂:Er, obtidos via sol-gel*, anais do 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.1-11 (2005).
3. GERALDO, V.; PEREIRA, T.J.; RAVARO, L.P.; SCALVI, L.V.A.; *Interferência do Substrato nas Propriedades Físicas de Filmes Finos de SnO₂*, Anais do 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-ROM) 1-11 (2004).
4. SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; MORAIS, E. A.; SANTILLI, C.V.; MIRANDA, P.B.; PEREIRA, T. J.; *Ultraviolet excitation of photoconductivity in thin films of sol-gel SnO₂*, Anais do Electroceramics IX, International Conference on electroceramics and their Applications (CD – ROM) 1-11 (2004)
5. GERALDO, V.; SALERNO JR, A.C.; SCALVI, L.V.A.; *Transporte Elétrico Fotoinduzido em Filmes Finos de SnO₂ Obtido via sol-gel*, Anais do 47^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1639-1649 (2003).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1]- AMMA, D.S.D.; VAIDYAN, Y.K., MANOJ, P.K.; *Materials Chemistry and Physics* **93**, 194 (2205).
- [2]- MARTINS, J.B.L. et al.; *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **335**, 167 (1995).
- [3] – JARZEBSKI, Z.M.; MARTON, J.P.; *Journal of the Electrochemical Society* **123**, 299C (1976)
- [4] – TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; ROGER, J. A.; *Thin Solid Films* **295**, 95 (1997).
- [5]- NIRANJAN, R.S. et al.; *Materials Chemistry and Physics* **92**, 384 (2005).
- [6]- GASPARRO, G. et al.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* **54**, 287 (1998).
- [7]- WATSON, J.; IHOKURA, K.; COLES, G.S.V.; *Meas. Sci. Technol.* **4**, 711 (1993).
- [8]- BRUNEAUX, J. et al.; *Thin Solid Films* **197**, 129 (1991).
- [9]- ZHAO, L et al.; *HIGH-PERFORMANCE CERAMICS III, PTS 1 AND 2 KEY ENGINEERING MATERIALS* **280-283**, 831 (2005)
- [10]- KISSINE, V. V.; VOROSHILOV, S. A.; SYSOEV, V.V.; *Sensors and Actuators B* **55**, 55 (1999).
- [11] – YAMAZOE, N.; FUCHIGAMI, J.; KISHIKAWA, M.; *Surface Science* **86**, 335 (1979).
- [12]- RANTALA, T.T.; RANTALLA, T.S.; LANTTO, V.; *J.* **65**, 375 (2000).
- [13] – COX, D. F.; FRYBERGER, T.B.; SEMANCIK, S.; *Physical Review B* **38**, 2072 (1988).
- [14] – OVIEDO, J.; GILLAN, M. J.; *Surface Science* **467**, 35 (2000).
- [15] –LINDAN, P.J.D.; *Chemical Physics Letters* **328**, 325 (2000).
- [16]-SCALVI, L. V.A et al.; *Journal Sol-Gel Science and Technology* **13**, 793 (1998)
- [17]- SCALVI, L. V.A. et al; *Rad. Eff. Def. in Solids* **156**, 145 (2001)
- [18]- RODRIGUES, E.C P .E.; OLIVI, P.; *Journal of Physics and Chemistry* **64**, 1105 (2003)
- [19]- SHANTHI, E. et al.; *J. Appl. Phys.* **51(12)**, 6243 (1980).
- [20]- LIM, T-Y.; KIM, C-Y.; KIM, B-S.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **31**, 263 (2004).

- [21] - NÜTZ, T.; HAASE, M. ; Journal Physics Chem. B. **104**, 8430 (2000)
- [22]- ELANGO VAN, E.; SHIVASHANKAR, S. A.; RAMAMURTHI, K.; Journal of Crystal Growth **276**, 215 (2005).
- [23]- SHOKR, E. Kh. Et al.; Journal of Physics and Chemistry of Solids **61**, 75 (2000).
- [24]- ROCKENBERGER, J. et al.; Journal of Chemical Physics **112**, 4296 (2000).
- [25]- CALDARARU, M. et al.; Applied Catalysis A **209**, 383 (2001).
- [26] – HU Y.; HOU S. -H.; Materials Chemistry And Physics **86**, 21(2004)
- [27]- FELDE, U.; HAASE, M.; WELLER, H. J.; Phys. Chem. B **104**, 9388 (2000).
- [28]- HIRATSUKA, R. S.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; Química Nova **18**, 171 (1995)
- [29]-RIZZATO, A. P.; *Vidros a base de Fluoretos de Metais Pesados e de Borossilicatos recobertos com camadas delgadas de SnO₂ e ZrO₂*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, UNESP (1999).
- [30]- ZHANG, J.; GAO, L.; Journal of Solid State Chemistry **177**, 1425 (2004).
- [31]- YANG, H.; HU, Y.; QIU, G.; Materials Research Bulletin **2084**, 1(2002).
- [32] – MORAIS, E. A. et al.; Materials Research **6**, 445 (2003).
- [33]- DAL SANTOS, M. A. et al.; Materials Letters **57**, 4378 (2003).
- [34]- RAY, S. C.; KARANJAL, M. K.; DASGUPTA, D.; Surface and Coatings Technology **102**, 73 (1998).
- [35] – TSAI, C-Y. et al.; Journal of Membrane Science **169**, 255 (2000).
- [36]- LEE, S. W.; KIM, Y. W.; CHEN, H. D.; Applied Physics Letters **78**, 350 (2001)
- [37]- WANG, Y. et al.; Journal of Luminescence **114**, 71 (2005).
- [38]- AVELLANEDA, C. A. O.; *Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel de Nb₂O₅*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, USP (1995).
- [39]- BRINKER, C. J.; SHERER, G. W., Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1980.
- [40]- GIRALDI, T. R. et al.; Journal of Electroceramics **13**, 159 (2004).
- [41] – LIN, Y-J. et al.; Surface and Coatings Technology **88**, 239 (1996).
- [42]- CANUT, B. et al.; Nuclear Instruments and Methods in Physics research B **191**, 783 (2002).
- [43]-SCHERRER, G.W. Journal of Non-Crystalline Solids, **204**, 118 (1996)

- [44]- GERALDO, V. et al; *Materials Research* **6**, 451 (2003)
- [45]- RIZZATO, A. P. et al.; *Journal of European Ceramic Society* **25**, 2045 (2005).
- [46]- ROOS, A. GEORGSON, M.; *Materials Letters* **4**, 49 (1996).
- [47]- ZHANG, D. H.; MA, H.L.; *Appl. Phys. A* **62**, 487 (1996)
- [48] – GÖPEL,W.; SCHIERBAUM,K.D.; *Sensors and Actuators B***26-27**, 1 (1995)
- [49]- GONG, J. et al.; *Sensors and Actuators B* **102**, 117 (2004).
- [50]- CAPONE, S. et al.; *Sensors and Actuators B* **69**, 230 (2000).
- [51]- NAKATA, S.; OJIMA, N.; *Sensors and Actuators B* **56**, 73 (1999).
- [52]- CAPONE, S. et al.; *Sensors and Actuators B* **77**, 503 (2001).
- [53]- SANTOS, M. R. C. et al.; *Journal of the European Ceramic society* **21**, 161 (2001)
- [54]- KALE, A. S. et al.; *J.Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1196 (1999).
- [55]- SZE, S.M.; “*Semiconductor devices, physics and technology*”, 1st Ed. John Willey & Sons INC, New York, USA.
- [56]- GERALDO, V. et al.; *Journal of The Europeam Ceramic Society* **25**, 2825 (2005)
- [57]- MESSIAS, F. R.. et al.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **247**, 171 (1999)
- [58]- POWDER DIFFRACTION FILE, INORGANIC vol.21, Published by the JCPDS, Swarthmore, 1983.
- [59]- CULLITY, B.D. ; “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1978.
- [60]- MORAIS, E. A., ”Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos” - Dissertação de Mestrado apresentada a área de Interunidades do Instituto de Física de São Carlos, USP (2002).
- [61]- FELDMAN, L.C., MAYER, J.W.; “*Fundamentals Of Surface And Thin Film Analysis*”, Elsevier Science Publishing, New York (1986), Chap. 8
- [62]- SILVA, M.A.P. ; “ *Estudos Estruturais em Vidros e Vitrocerâmicos Contendo PbF₂-CdF₂*” , Tese de doutorado apresentada do Instituto de Química de Araraquara, Unesp (2000)
- [63]- BRITO, G.E.S.; “*Evolução estrutural e microestrutural durante a secagem e sinterização de géis a base de Óxido de Estanho*”, Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, UNESP (1997).
- [64]- REHR, J.J. et al.; *Journal of the American chemical Society* **111(14)**, 5135 (1991).

- [65]-MICHALOWICZ, A.; "EXAFS pour le MAC, Logiciels pour la Chimie"-Société Française de Chimie, Paris p.102 (1991).
- [66]- SAYERS, D.E.; STERN, E. A.; LYHLE, F.N.; Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971).
- [67]- BRIOIS, V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; Journal of Materials Science Letters **20**, 555 (2001).
- [68]- BRIOIS, V. et al.; Journal of Non-Crystalline Solids **191**, 17 (1995).
- [69]- TEO, B. K.; em "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis" (Springer, Berlin, 1986).
- [70]- TEO, B. K. e LEE, P. A.; J. Am. Chem. Soc. **101**, 2815 (1979).
- [71]-ASCHCROFT, N.W., MERMIN, N.D., "Solid State Physics", CBS Publishing, p.18, 1976.
- [72]- AEGERTER, M. A. et al.; Journal of Non-Crystalline Solids **218**, 123 (1997).
- [73]-BLAKEMORE, J.S., Semiconductor Statistics (Dover Publications, New York, 1997) p.159.
- [74]- MESSIAS, F.R. et al.; Rad. Eff. Def. in Solids **146**, 199 (1998).
- [75]-FONSTAD, C.G. and REDIKER, R.H.; J. Appl. Phys. **42**, 2911 (1971).
- [76]- MORAIS, E. A. et al.; Journal of the European Ceramic Society **24**, 1857 (2004).
- [77]- MOONEY, P.M. ; J. Appl. Phys. **67**, R1-R26 (1990)
- [78]- MILLET, J.M.M et al; Applied Catalysis A: General **244**, 359(2003)
- [79]- GERALDO, V. et al.; publicado em CR-ROM nos Anais do 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica (2004).
- [80]- DE LEON, J. M. et al; *PHYS. REV. B* **44**, 4146 (1991).
- [81]- REHR, J.J. et al; Journal of the American Chemical Society **113**, 1535 (1991).
- [82]- SANTILLI, C.V. et al; J. Phys. Chem. B **103**, 2660 (1999).
- [83]- LANTTO, V.; RANTALA, T.T.; RANTALA, T.S.; Journal Of The European Ceramic Society, **21**, 1961 (2001)
- [84]-HÜFNER S., *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer, Berlin,1996.
- [85]- LEITE, E. R. et al.; Adv. Mater. **14**, 905(2002).
- [86] – MACIEL, A. P. et al.; Journal Of The European Ceramic Society **23**, 707(2003).
- [87]- WANG, Y. et al.; J. Lumin, **114**, 71 (2005)

- [88]- LISBOA FILHO, P.N. et al.; *Mat. Chem Phys.* **85**, 377(2004).
- [89]- GONÇALVES, J. E. et al; *J. Electron Spectrosc.* **114-116**, 307(2001).
- [90]- MONTILLA, F. et al; *J. Phys. Chem. B* **108**, 15976 (2004).
- [91]- GERALDO, V.; *Filmes Finos de SnO₂ Via Processo Sol-Gel : Influência de Alguns Parâmetros na Deposição e da Dopagem com Sb*, Dissertação de Mestrado apresentada a área de Interunidades do Instituto de Física de São Carlos, USP (2001).
- [92]- GUO, Y. Z. et al, *Journal of Inorganic Materials* **17(1)**, 131 (2002).
- [93]- KIM, H.; PIQUE, A., *Applied Physics Letters* **84(2)**, 218 (2004).

APÊNDICE

CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISES DE ESTRUTURA FINA ESTENDIDA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (EXAFS)

O objetivo deste apêndice é descrever em linhas gerais o formalismo e as principais etapas usadas neste trabalho para a análise dos espectros EXAFS. Assim, não será apresentada a teoria da absorção de raios X, mas sim os princípios fundamentais envolvidos e os procedimentos adotados no tratamento de dados de EXAFS neste trabalho. Para informações mais detalhadas sobre a teoria e desenvolvimentos da técnica EXAFS, sugerimos ao leitor por exemplo as referências[1-3]*.

I- Princípios Básicos:

No experimento de absorção de raios X (XAS), mede-se o coeficiente de absorção μ de uma amostra em função da energia E dos fótons incidentes. O princípio básico envolvido é a produção de fotoelétrons quando fótons de raios X são absorvidos pelo material. Um gráfico típico da medida de XAS pode ser visto na figura 1. Pode ser observado pela figura, que o coeficiente de absorção sofre aumentos bruscos a certos valores de energia, chamados de borda de absorção com energia E_0 . Neste valor de energia ocorre a ejeção do fotoelétron, ou seja, uma transição eletrônica de um nível interno para um estado excitado. As bordas recebem

* [1] –Lee, P.A. et al.; Rev. Mod. Phys. **53**(4), 769 (1981).

[2] –Rehr, J.J. , Albers, R.C.; Rev. Mod. Phys. **72**(3), 621(2000).

[3]- Konigsberger, D.C. e Prins, R.C., Editores, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons (1998).

nomes característicos (K, L₁, L₂, L₃) dependendo do nível de transição eletrônica efetuada e estão também esquematizadas na figura 1.

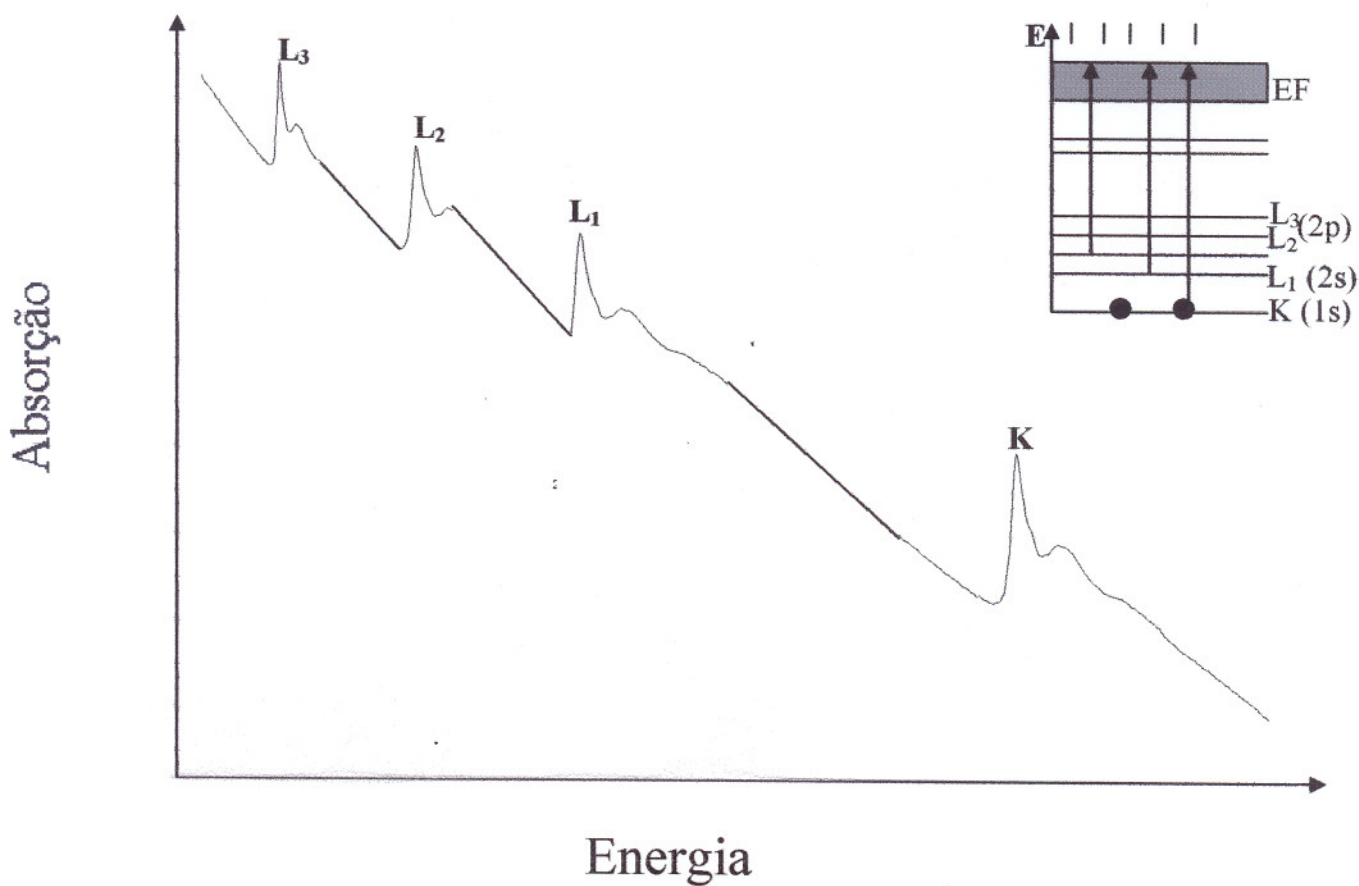


Figura1: Representação do coeficiente de absorção de raios X em função da energia dos fótons incidentes em XAS (adaptada da ref. 4*)

*[4]-Prado, R.J.; "Análises das propriedades Químicas, Morfológicas e Estruturais de filmes finos de a-Si_{1-x}C_xH" – Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da USP, São Paulo (2001).

Uma das características observadas na figura 1 é a diminuição do coeficiente de absorção com o aumento da energia, demonstrando uma diminuição da absorção de raios X para altas energias; além disso, a posição de cada borda de absorção representada (K, L₁, L₂ e L₃) tem valores específicos para cada elemento químico estudado e corresponde a transição eletrônica como está indicado na figura. Pode ser notado ainda pela figura que após as bordas, tem-se uma estrutura de pequenas oscilações, relacionada às interações do fotoelétron gerado durante o processo de absorção com a estrutura da ordem local em torno do átomo absorvedor. Estas oscilações são chamadas de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS) e o estudo destas oscilações fornece informações sobre a vizinhança ao redor do átomo absorvedor.

II- Breve Formalismo em Análises EXAFS:

Quando um feixe de raios X monocromático incide num material com energia E acima da borda de absorção (E_0), varia-se a energia cinética dos fotoelétrons produzidos ($E-E_0$) e conseqüentemente, seu momento linear ($\hbar k$), de modo que por conservação de energia o vetor de onda k associado ao fotoelétron é dado por:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (1)$$

Onde : $\hbar = h/2\pi$, h é constante de Planck, e m a massa do elétron.

O sinal EXAFS do espectro de absorção de raios X associado ao vetor de onda do fotoelétron é chamado $\chi(k)$ e definido com mostra e equação 2.

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_1(k)}{\Delta\mu(k)} \quad (2)$$

Onde: $\mu(k)$ representa o coeficiente de absorção medido,

$\mu_1(k)$ representa o coeficiente de absorção do átomo isolado; e

$\Delta\mu = \mu_1(k) - \mu_0(k)$, onde $\mu_0(k)$ representa a contribuição da absorção da matriz do material estudado.

O formalismo EXAFS na aproximação de onda esférica e espalhamento simples (entre o átomo absorvedor i e os vizinhos j) é definido pela equação 3 [ref.5-6]*:

$$\chi(k) = \sum_J \frac{N_J A_J(\pi, k)}{k R_{iJ}^2} e^{-2\sigma^2/k^2} e^{-2R_{iJ}/\lambda(k)} \text{sen}(2kR_{iJ} + \phi_{iJ}(k)) \quad (3)$$

Onde os parâmetros envolvidos neste formalismo podem ser divididos em eletrônicos e estruturais da seguinte maneira:

* [5] – Kincaid, B.M., Eisenberger, P.; Phys. Rev. Lett. **34**, 1361 (1975)
[6]– Lee, P.A., Pendry, J.B, Phys. Rev. **B11**, 2795 (1975).

● PARÂMETROS ELETRÔNICOS:

- $A_j(\pi, \mathbf{k})$ é a função amplitude de retrodifusão efetiva relativa a j -ésima camada ao redor do absorvedor i
- $\phi_{ij}(\mathbf{k})$ é a fase associada ao par absorvedor i e vizinho j , ou seja, ao caminho percorrido.
- $\lambda(\mathbf{k})$ é livre percurso médio do fotoelétron.

● PARÂMETROS ESTRUTURIAS:

- R_{ij} representa o percurso seguido por um elétron entre os átomos i (emissor) e j (retrodifusor), ou seja, a distância entre os átomos.
- N_j representa o número de átomos na camada J vizinhos ao absorvedor, ou seja, a uma distância R_{ij} do absorvedor i .
- σ representa a desordem estatística e térmica (Debye-Waller) associado ao caminho R_{ij} .

No estudo das oscilações EXAFS, a noção de caminho percorrido pelo fotoelétron é particularmente empregada no formalismo de difusão simples. A determinação da amplitude de retrodifusão, como também da fase associada ao par

absorvedor-retrodifusor, está baseada em aproximações da natureza da onda associada ao fotoelétron (onda plana ou curva) e no número de difusões efetuado por esta onda (difusão simples ou múltipla). A aproximação de onda plana é muito usada em análises EXAFS e neste formalismo, os parâmetros eletrônicos são tabelados por Teo e Lee[ref.7]*. Existem igualmente outras tabelas que usam a aproximação de onda curva e difusão simples, como McKale et al.[ref.8]* que se mostram satisfatórias para o estudo EXAFS na borda de parte dos elementos químicos.

Há diversos meios ou canais de análises dos dados de EXAFS via “software”. Neste trabalho, os tratamentos dos espectros utilizam o conjunto de programas do LURE (“Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Électromagnétique”) desenvolvidos por Michalowicz[ref.9]*. Para a realização das simulações numéricas, são usados neste trabalho a aproximação de onda plana e difusão simples entre os átomos, ou seja, consideram-se os parâmetros eletrônicos da equação (3) tabelados por Teo e Lee, e o afinamento é feito com o programa “Round-Midnight”.

O “Round-Midnight” é um programa lógico que permite o afinamento (ajuste) das oscilações EXAFS experimentais à partir de um sinal teórico reconstruído. Em um modelo de onda plana e difusão simples, o programa utiliza uma minimização da função de parâmetros a serem ajustados- $F(P_i)$, para eliminação do ruído, como mostra a equação(4).

*[7]- Teo, D., Lee, P.A., Journal Am. Chem. Soc. **101**, 2875 (1979)

[8] – McKale A.G. et al.; Journal Am. Chem. Soc. **110**, 3763 (1988)

[9] –Michalowicz,A.; *EXAFS pour le Mac*, Logiciels pour la Chimie (Société Française de Chimie) Paris, p102, 1991.

$$F(P_i) = \sum_k w(k) [\chi_{EXP}(k) - \chi_T(k, P_i)]^2 \quad (4)$$

Onde: P_i é o número de parâmetros a ser ajustado;

$\chi_{EXP}(k)$ é o sinal EXAFS experimental;

$\chi_T(k, P_i)$ é o sinal EXAFS teórico, considerando o número de parâmetros ajustáveis; e

$w(k) = k^3$, representando uma função usada para a eliminação dos harmônicos.

O fator de mérito do ajuste neste programa, chamado ρ é definido pela equação (5) da seguinte maneira:

$$\rho = \frac{\sum_k w(k) [\chi_{EXP}(k) - \chi_T(k, P_i)]^2}{\sum_k w(k) [\chi_{EXP}(k)]^2} \quad (5)$$

Os parâmetros de entrada do sinal EXAFS teórico para o ajuste são as funções fase, amplitude e de livre percurso médio $\lambda(k)$. Estes parâmetros podem ser tabelados, como já discutido, ou calculados por código “*ab initio* FEFF” [ref.10]*.

Os cálculos pelo código FEFF normalmente são usados quando se quer obter as modulações EXAFS teóricas à partir das coordenadas atômicas de um sistema definido estruturalmente, considerando difusões múltiplas. A partir dos parâmetros

* [10] – Rehr, J.J., Albers, R.C.; Phys. Rev.B **41**, 8139 (1990)

eletrônicos extraídos de FEFF, o afinamento entre as curvas experimentais e teóricas é realizado com o Round-Midnight em um modelo de espalhamento múltiplo.

III – Extração do Sinal EXAFS:

A obtenção experimental de espectros EXAFS é relativamente simples e a informação estrutural fornecida por esta técnica é obtida por análises diretas. Nesta seção será apresentado em linhas gerais, os princípios de extração e análises do sinal EXAFS comuns à todos os “softwares”.

Quando se estuda as oscilação EXAFS de uma átomo absorvedor, a primeira operação na extração do sinal é de se eliminar a absorção residual - μ_0 (vista na figura 2-a), devido a todos os elementos parasitas situados no caminho do feixe de raios X (janela de berílio, ar...) ou situados na amostra (contribuição da absorção da matriz). Para fazer isto, retira-se do espectro de absorção de raios X a região antes da borda, chamada pré-borda, eliminando-se a curva formada no espectro pela extrapolação linear desta região pré-borda.

Em seguida, é extraída a absorção atômica (μ_1) do átomo estudado, simulando na região depois da borda um polinômio de grau 4 ou 5 (figura 2-b). Este polinômio deve ser intermediário (passar no meio) à todas as oscilações EXAFS. A função das oscilações EXAFS então obtida pode ser descrita em função da energia, como mostra a equação(6).

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)} \quad (6)$$

Onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção de raios X medido e os demais termos já foram definidos.

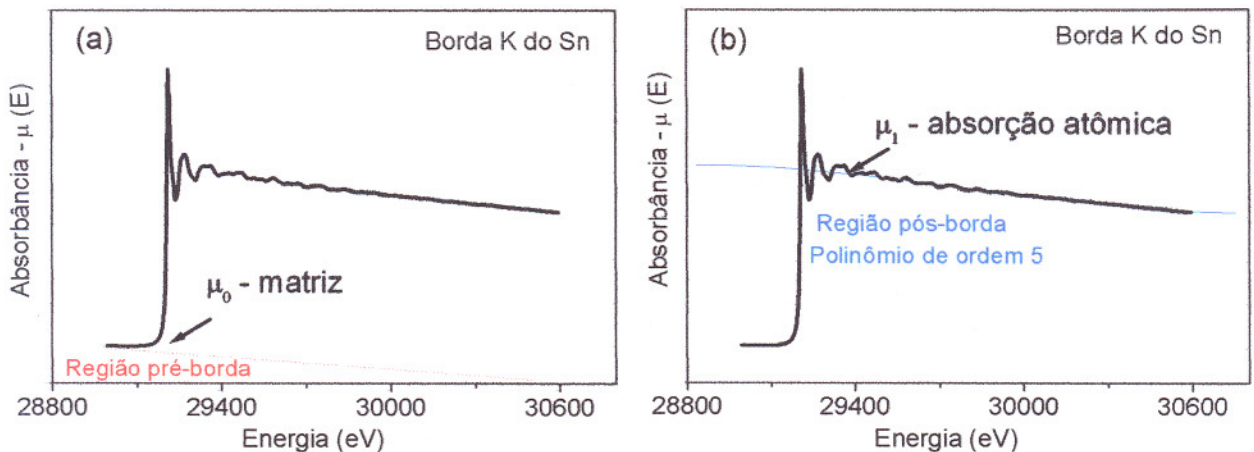


Figura 2 : Curva de absorção de SnO₂ comercial (referência) na borda K do Sn, mostrando a absorção residual (parte a) e a absorção atômica (parte b).

A função $\chi(E)$ é então convertida em $\chi(k)$, dada na equação (3), e é normalmente representada como mostra a figura 3-a. As oscilações EXAFS são apresentadas como $k^3\chi(k)$, esta multiplicação por k^3 é feita aumentar o sinal e assim, se considerar a qualidade da extração do sinal EXAFS. Dependendo da qualidade do espectro, esta potência de k pode variar em k^1 ou k^2 , sendo determinante na região do espectro a ser considerada. Em seguida, é feita uma transformada de Fourier (TF) das

oscilações EXAFS obtidas, como mostra a figura 3-b. A função de distribuição radial obtida, que é o módulo das partes real e imaginária da TF, permite a visualização das esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor.

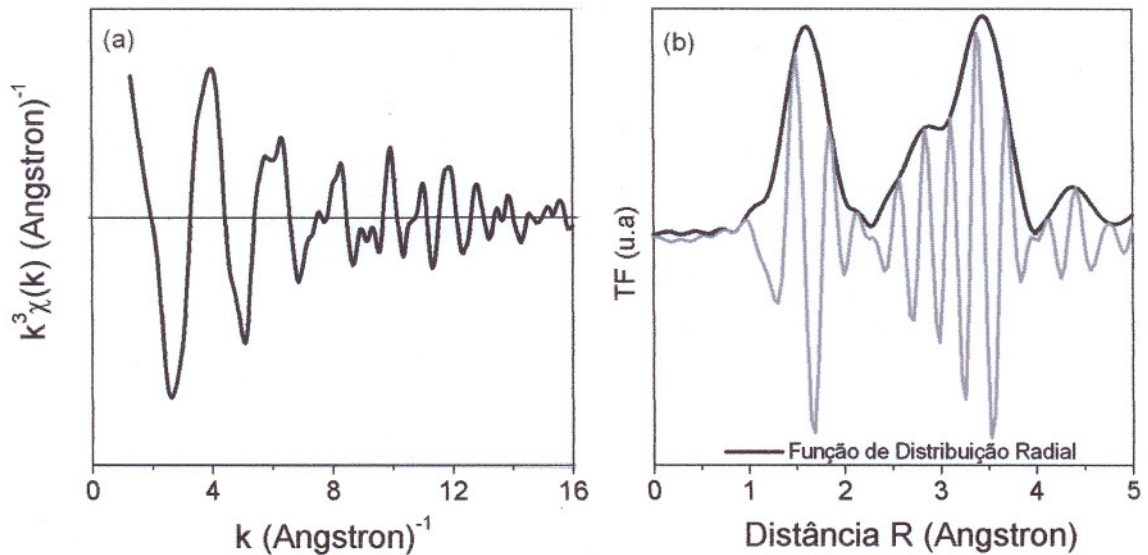


Figura 3 : Oscilações EXAFS do coeficiente de absorção de SnO_2 na borda K do Sn (parte a) e a transformada de Fourier associada em k^3 (parte b).

Na função de distribuição radial obtida, o número de vizinhos (N) é proporcional a amplitude do módulo e a distância (R) dos vizinhos é relativa à posição máxima do pico no módulo da TF. No caso da borda K do Sn em SnO_2 , o estudo da primeira esfera de coordenação tem relação com os 6 primeiros átomos de oxigênio vizinhos do estanho a uma distância $2,06\text{\AA}$. Na figura 3-b, pode ser

observado que a posição máxima do primeiro pico (esfera de coordenação Sn-O) é em cerca de 1,6Å, sendo então deslocadas em relação às distâncias reais. Este fato é atribuído ao termo de defasagem ϕ da função seno (visto na equação 3) e por esta razão, esta função é uma pseudo função radial (PFR)[ref.11]*.

As TF utilizadas neste trabalho são realizadas escolhendo-se o intervalo no espaço recíproco do sinal EXAFS entre 3-13Å⁻¹ com uma janela de apodização de Kaiser. A janela de Kaiser é associada a um fator de amortecimento e minimiza os picos parasitas, sem sentido estrutural, sem afetar de forma significativa a amplitude dos picos. O intervalo da apodização depende da qualidade do sinal e é feito no tratamento dos diversos espectros estudados para normalização, possibilitando a comparação entre várias amostras. O módulo da TF obtida do sinal EXAFS no intervalo de apodização proposto, dá uma visualização rápida da qualidade da extração da absorção atômica e também uma estimativa da qualidade da aquisição de dados; neste contexto é considerada uma boa extração quando a TF(PFR) não apresenta picos entre 0-1Å (sem sentido físico).

A simulação numérica entre os espectros EXAFS teóricos e experimentais, pode ser feita sobre o espectro total $k^n\chi(k)$, mas geralmente é mais prático simular cada esfera de coordenação separadamente, pois o número de parâmetros a ser ajustado é menor desta forma. Para isto, isola-se a contribuição $k^n\chi(k)$ de cada esfera de coordenação filtrando-se a TF inversa (visto na figura 4-a) por uma janela de integração no espaço real ΔR , limitando a esfera considerada. Isto resulta na obtenção das oscilações EXAFS $k^n\chi(k)$ limitadas no espaço recíproco Δk para aquela esfera. A figura 4-b, mostra o ajuste do sinal EXAFS teórico e experimental,

* [11]-Briois, V. et al.; Chem. Mater. 16, 3885 (2004)

DATA _____
 PROC _____
 PED _____
 LIV _____

referentes a primeira esfera de coordenação na borda K do Sn em SnO₂, ou seja, na coordenação Sn-O.

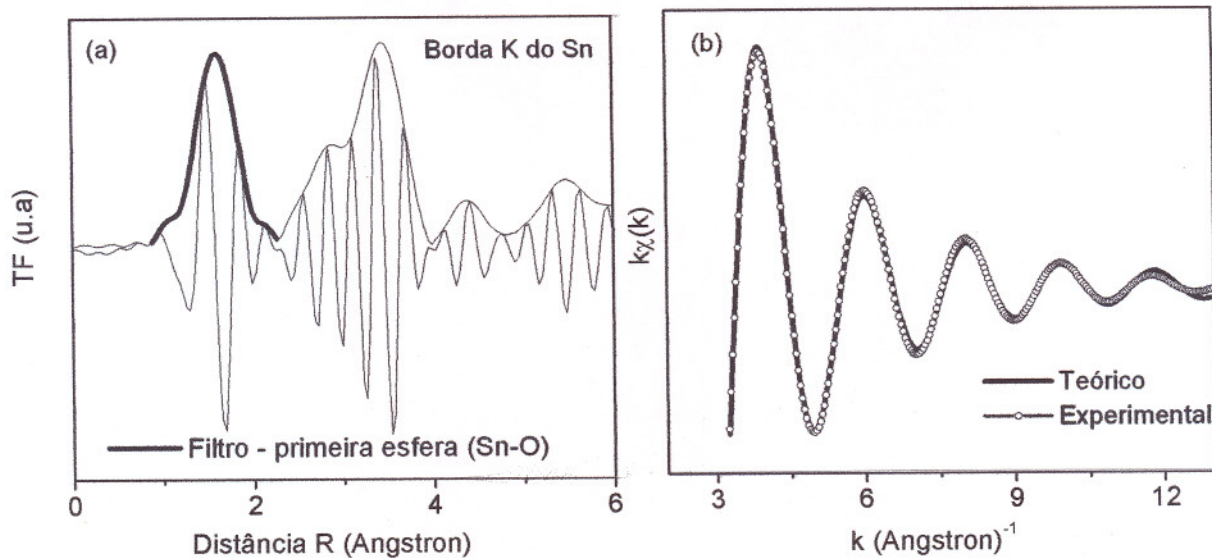


Figura 4 : Representação do filtro na TF de 1,1 a 2,1Å, para a separação da contribuição da primeira esfera de coordenação da borda K do Sn em SnO₂ (parte a) e, o ajuste entre o sinal EXAFS teórico e experimental obtidos para esta esfera (parte b).

Quando o ajuste entre as curvas EXAFS teóricas e experimentais é ideal em fase e amplitude se obtém os parâmetros estruturais para a esfera estudada (N, R e desordem do sistema - σ).

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](#)