

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO_2 VIA SOL-GEL, OBTIDOS EM TEMPERATURAS DIFERENTES DA SOLUÇÃO PRECURSORA.

Jorge Luiz Barbosa Maciel Júnior, Luis Vicente de Andrade Scalvi – Engenharia de materiais e metalúrgica – Licenciatura Plena em Química – Departamento de Física – Faculdade de Ciências – Campus de Bauru.

As características elétricas dos semicondutores estão interligadas ao fato de que não possuem condutividade como a dos metais, e nem tão baixa condutividade como a dos isolantes, sendo um material intermediário entre os isolantes e os metais. Essa diferença na condutividade é possível por causa do tamanho do *bandgap* (ou banda proibida), que em síntese, é a distância entre a banda de condução e a banda de valência do material. O semicondutor óxido utilizado nesse trabalho é o dióxido de estanho (SnO_2), que possui um *bandgap* de energia indireto e largo, da ordem de $3,5 \text{ eV}^{[1]}$, sendo naturalmente do tipo n devido as vacâncias deixados pelo oxigênio na matriz e átomos intersticiais de estanho (Sn). A estrutura cristalina do SnO_2 é tetraédrica do tipo rutilo, a mesma do mineral cassiterita e sua cela unitária é constituída por dois átomos de estanho e quatro de oxigênio, conforme representado na figura 1.

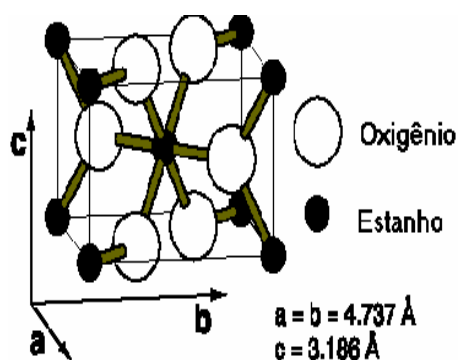


Figura 1: Representação da cela unitária do SnO_2 .

Para diminuir a resistividade elétrica do material, dopamos a matriz SnO_2 com o antimônio (Sb). Contudo, há a possibilidade de mudança no estado de oxidação do antimônio entre Sb^{+5} e Sb^{+3} [2]. A presença de Sb^{+3} na rede cristalina de SnO_2 , propicia uma diminuição na condutividade do material, já que este faz três ligações covalentes ao invés de quatro como o Sn^{+4} . A ausência de uma ligação covalente constitui um portador de carga positiva chamado de buraco, o que levaria a uma alta compensação de carga, já que a matriz é do tipo p. Quando na rede cristalina de SnO_2 é incorporado o Sb^{+5} , há um aumento na condutividade do material já que o íon

pentavalente de antimônio faz as quatro ligações covalentes do íon estanho (Sn^{+4}), possibilitando que um elétron se torne “livre” para conduzir. O Sb^{+5} é um doador e assim temos aumento do caráter de um semicondutor do tipo n.

O processo Sol-Gel é utilizado para a confecção de uma variedade de materiais como fibras, pós, xerogéis, aerogéis porosos e filmes finos. Estes em síntese são suspensões coloidais de partículas sólidas solvatadas pelo solvente, o sol, e subsequentemente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. A partir do processo Sol-Gel podem-se produzir filmes por várias técnicas de deposição, tais como: *spin-coating* (rotação), *spray-coating* (nebulização) e *dip-coating* (molhamento), cada qual fornecendo filmes com propriedades diferentes. Neste trabalho utilizamos a técnica do *dip-coating* para a produção de filmes finos, a principal vantagem desta técnica é a produção de filmes com superfície homogênea além da possibilidade de revestir formas grandes e complexas.

A formação dos filmes finos crescidos sobre uma superfície (substrato), está relacionada com a organização dos cristais em suspensão. Investigar como a temperatura influencia nesta organização da rede cristalina, nos levou a produzir filmes finos em temperaturas que variaram entre $0-50^\circ\text{C}$.

O aparelho utilizado para a deposição de SnO_2 : 12% Sb na forma de filmes finos obtidos via sol-gel-dip-coating (SGDC), foi o elevador acionado por um motor (bomba de seringa) da marca MICROQUÍMICA a uma velocidade de emersão/imersão de 10cm/min . Após cada camada depositada, os filmes foram secados em ar por 20 minutos e posteriormente tratadas a 400°C por 10 minutos. Este procedimento foi repetido até que se atingisse o número de camadas desejado, que no caso foram dez camadas. Para a deposição de filmes finos em temperaturas diferentes utilizou o equipamento Banho Ultratermostatizador da marca MARCONI, a montagem do seguinte esquema foi necessária: a suspensão foi armazenada em um bécker de vidro com capacidade de 30 ml, com o auxílio de um suporte universal com garra, fixada de modo que ficasse em contato com a água armazenada no aparelho. A temperatura regulada no equipamento foi de 0, 5, 10, 25, 35 e 50°C , temperaturas essas

utilizadas para a produção dos filmes. O bécker foi colocado nessas temperaturas até atingir o equilíbrio térmico (termostatzada). O equipamento possui um ajuste de temperatura muito bom, assim é possível controlar a temperatura na faixa escolhida. Com o objetivo de sinterizar o material, no final de 10 camadas depositadas os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em 550°C por 1 hora. A evaporação dos contatos elétricos de estanho (Sn) na forma de pequenas esferas com 99,8% de pureza da marca ALDRICH, foi realizada em uma evaporadora EDWARDS auto 306, com pressão de $1,5 \times 10^{-4}$ torr, em cadinhos de molibdênio. Após a deposição dos metais, os filmes foram tratados termicamente em 150°C por 30 minutos para que o eletrodo se difundisse melhor ao filme, possibilitando uma melhor estabilidade durante a caracterização elétrica das amostras [3].

Os dados sobre a caracterização estrutural do material foram obtidos pela técnica de Difração de Raios-X (DRX), realizadas em um difratômetro da marca Rigaku que possui como fonte de radiação o cobre (Cu), utilizando o método do ângulo rasante a uma velocidade de varredura de 1grau/minuto no intervalo de 20° a 80°. Para caracterização óptica utilizamos um eletrômetro da marca Cary 300 com intervalo estudado que varia da região do visível ao infravermelho próximo (200-900nm). As medidas na região do infravermelho (1500-5000nm) foram realizadas no espectrofotômetro da marca NICOLET. Nas caracterizações elétricas utilizamos um eletrômetro da marca KEITHLEY, foram realizadas medidas de corrente em função da voltagem (IxV). É importante citar que durante as caracterizações elétricas o comportamento das amostras foram muito estáveis, o que facilitou a obtenção dos dados.

A figura 2 apresenta os difratogramas das amostras de filmes finos de SnO₂: 12% Sb depositados em temperaturas diferentes, e na tabela 1, os valores do tamanho do cristalito para as direções cristalográficas mais acentuadas, obtidas de acordo com a equação de Scherrer.

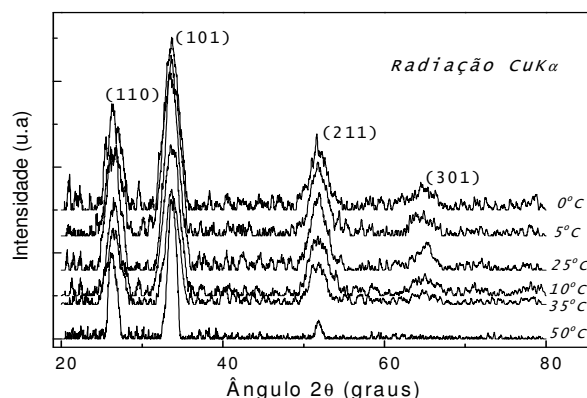


Figura 2: Difratogramas dos filmes finos de SnO₂: 12% Sb obtidos via sol-gel. Todas as amostras possuem dez camadas de depósito.

Tabela 1: Tamanho do cristalito para os filmes finos em temperatura de deposição diferente.

Temperatura de Deposição (°C)	Tamanho do Grão (nm)			
	(110)	(101)	(211)	(301)
0	3,54	4,03	4,50	2,78
5	3,67	3,61	3,74	4,48
10	4,97	3,74	3,09	3,54
25	4,30	4,15	3,94	3,71
35	4,97	4,37	3,87	2,78
50	6,47	6,58	-----	-----

Os difratogramas apresentados na figura 2 são todos característicos do SnO₂, pois as direções cristalográficas (110), (101), (211) e (301) são do tipo rutilo. Ainda que a concentração de Sb seja alta (12%), a estrutura original da cassiterita é preservada, pois a dopagem com Sb altera ligeiramente as

dimensões da célula unitária (parâmetros c e a), mas não a relação entre essas dimensões (relação c/a) e a estrutura do tipo TiO_2 (rutilo) é essencialmente mantida^[4]. Na tabela 1, o filme depositado em temperatura de 50°C , apresentou uma diminuição considerável nos picos com direções cristalográficas (211) e (301), isso se deve a um possível rearranjo molecular diferente quando comparado com os filmes depositados em temperaturas mais baixas.

A figura 3 (principal) apresenta um gráfico de corrente em função da voltagem para filmes depositados em diferentes temperaturas. O que se observa é um comportamento diferenciado para as amostras de 35 e 50°C , em relação às outras amostras depositadas em temperaturas mais baixas.

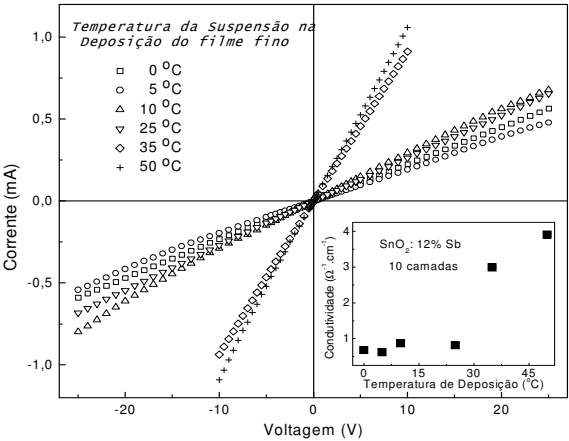


Figura 3: Corrente em função da voltagem em temperatura ambiente. Detalhe – condutividade em função da temperatura de depósito.

A simetria apresentada na figura 3 (principal) de corrente em função da voltagem com relação à polaridade do potencial aplicado em conjunto com a forma linear da curva, indica um comportamento ôhmico dos filmes em relação aos contatos elétricos de Sn, ou seja, a corrente aumenta com o aumento da voltagem linearmente. De modo geral, a baixa resistência das amostras está relacionada com o fato do dopante se constituir predominantemente de íons doadores como o Sb^{5+} , o que aumenta a concentração de elétrons livres.

A formação de aglomerados moleculares mais estáveis no Sol-Gel em temperaturas mais elevadas favorece a formação de uma rede cristalina mais bem organizada e a obtenção de cristaltos maiores. Isso leva a uma maior mobilidade dos elétrons e conseqüentemente uma menor resistência no material, pois temos cristaltos em menos quantidades e com maiores volumes, o que facilita a mobilidade dos elétrons através do material, pois haverá menos contornos de grão para serem atravessados, o que diminui o efeito do espalhamento de elétrons devido ao contorno de grão^[5]. As resistividades das amostras que foram depositadas em temperaturas diferentes estão listadas na tabela 2.

Tabela 2: Dados de resistividade e energia do gap.

<i>SnO₂: 12% Sb -----Todas Amostras com 10 Depósitos</i>		
<i>Temperatura de Deposição (°C)</i>	<i>Resistividade (ρ) 10^{-3} Ohm.Cm</i>	<i>Energia do Gap (E_g) eV</i>
0	1680	3,60
5	1710	3,64
10	1180	3,57
25	1280	3,59
35	350	3,53
50	320	3,45

A mudança na resistividade é significativa quando comparamos os valores da amostra depositada em 50°C com a depositada em 25°C , esperado pela mudança na inclinação da curva de corrente em função da voltagem, figura 3 (principal). No detalhe da figura 3 é mostrada a estimativa da condutividade desses filmes avaliada a partir dos dados de corrente-voltagem e dimensões do canal

de condução do filme. Ainda que ocorra um aumento da condutividade com a temperatura de deposição, ela ainda é baixa ^[6].

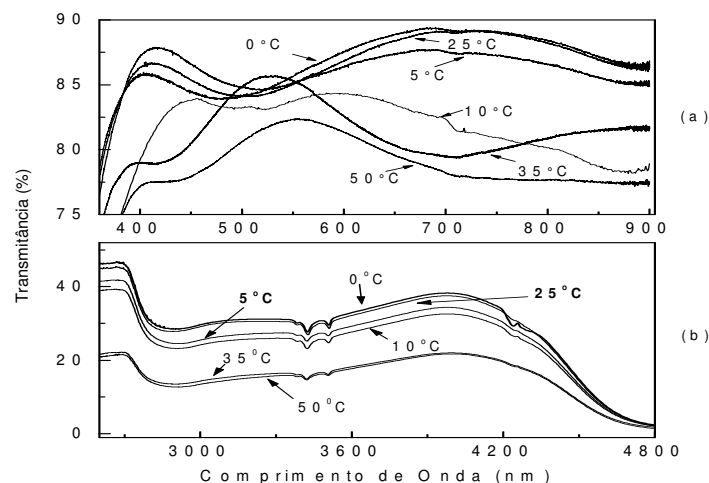


Figura 4: a) Transmitância no visível próximo das amostras de SnO₂: 12% Sb. b) Transmitância no infravermelho.

A transmitância na região do visível é mais baixa para os filmes depositados em temperaturas mais altas (35 e 50°C), conforme observado na figura 4 (a), o mesmo apresentado na figura 4 (b) para as medidas de transmitância no infravermelho. A baixa transmitância no infravermelho para esses filmes pode indicar uma alta concentração de elétrons livres, recentemente estimadas para os filmes com 9% Sb como sendo da ordem de 10^{20} cm^{-3} ^[7]. Assim, a transmitância no infravermelho está em bom acordo com a menor resistividade observada para os filmes depositados nessas temperaturas (35 e 50°C). O excesso de dopante, acima do limite da saturação (12%), deve se alojar no contorno de grão, contribuindo para o espalhamento e também para um pequeno aumento na região de depleção ^[6].

Contudo, ratifica-se que aumentando a temperatura da suspensão coloidal, a estrutura original da cassiterita é preservada, pois todos os filmes apresentaram a mesma estrutura do tipo rutilo (TiO₂). Para a caracterização elétrica do SnO₂: 12% Sb, eletrodos de estanho foram depositados, e o mesmo apresentou características ôhmicas e uma boa estabilidade e linearidade nas medidas de corrente em função da voltagem. Nas caracterizações ópticas do material, os filmes depositados em temperaturas mais elevadas (35 e 50°C), apresentaram baixa transmitância na região do infravermelho próximo, o que pode indicar uma elevada concentração de elétrons livres.

Referências Bibliográficas

- [1] – Rockenberger J., Felde U., Tischer M., Troger L., Haase H.; *Journal. of Chemistry Physics*. **112**, 4296 (2000).
- [2] – Terrier C., Chatelon J. P., Roger J. A., Berjoan R., Dubois C.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **10**, 75 (1997).
- [3] – Ravaro, L. P.; Maciel Jr. J. L. B.; Morais E. A.; Scalvi L. V. A.; *Revista Brasileira de Vácuo*. **25**, Vol. 2, 83 (2006).
- [4] – Grzeta B., Tkalec E., Goebbert C., Takeda M., Takahashi M., Nomura K., Jaksic M.; *Journal of Physics and Chemistry of Solid*. **63**, 765 (2002).
- [5] – Fu Q., Cao C. B., Zhu H. S.; *Thin Solid Films*. **348**, 99 (1999).
- [6] – Maciel Jr. J. L. B.; Scalvi L. V. A.; *Artigo submetido no ano de 2006 para Revista Brasileira de Vácuo*.
- [7] – Geraldo V., Scalvi L. V. A., Morais E. A., Santilli C. V., Pulcinelli S.H.; *Materials Research*. **6**, 451 (2003).

Bolsa: CNPq/PIBIC