

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES FINOS DE
SnO₂:Sb

Tiago de Góes Conti

São Carlos

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES FINOS DE
SnO₂:Sb

Tiago de Góes Conti

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C762oc

Conti, Tiago de Góes.

Obtenção e caracterização elétrica de filmes finos de SnO₂:Sb / Tiago de Góes Conti. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

70 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Engenharia de materiais. 2. Sol-gel - método. 3. Nanopartículas. 4. Filmes finos. 5. Medidas elétricas. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Antenor Conti e Maria Teresinha G. Conti pelo esforço e dedicação para que me graduasse e a minha esposa Daniele Ramos Conti pela paciência, companheirismo e amor, os quais me motivaram durante a execução deste trabalho.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão, uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”*

Madre Teresa de Calcutá

VITAE DO CANDIDATO

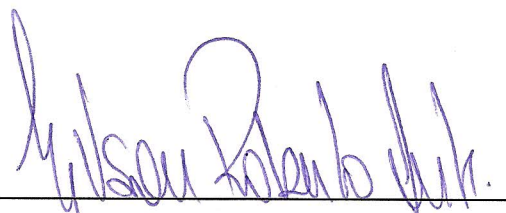
Graduado em Engenharia Física pela UFSCar (2007)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TIAGO DE GÓES CONTI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 03 DE MARÇO DE 2011

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. EDSON ROBERTO LEITE

PPG-CEM/UFSCar



PROFA. DRA. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA

PPG-CEM/UFSCar



PROF. DR. REGINALDO MUCCILLO

IPEN/USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação e confiança nesse trabalho e em minha vida acadêmica desde os primeiros meses da graduação.

Ao Prof. Dr. Adenilson José Chiquito pelas discussões científicas, empenho, paciência, amizade e essencial ajuda no decorrer desse trabalho.

Aos professores do LIEC por sempre estarem dispostos a ajudar e por fazerem do laboratório um centro de referência.

Aos professores do DEMA por todo o empenho em compartilhar o conhecimento durante toda a pós-graduação.

Aos membros da banca examinadora.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, ao Prof. Dr. Antonio J. Ramirez e ao Dr. Daniel G. Stroppa, pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A todos os amigos do LIEC, do NanOLab e da EMBRAPA, pelos ensinamentos, discussões científicas, idéias, brincadeiras, amizade e pela ajuda na execução desse trabalho. Não coloquei nomes na certeza de que cometeria falhas irremediáveis.

RESUMO

A crescente demanda por dispositivos eletrônicos avançados baseados em nanomateriais tem motivado esforços para produção de blocos de construção com funções específicas. Nanocristais de Óxidos Condutores Transparentes (TCONs) são promissores para o desenvolvimento de displays de alta resolução, células fotovoltaicas, telas sensíveis ao toque, etc. TCONs sintetizados em meio orgânico são muito importantes como blocos de construção, pois processos não aquosos possibilitam excelente controle dos caminhos reacionais a nível molecular, permitem a síntese de nanomateriais com alta cristalinidade e com morfologias uniformes e bem definidas. Este trabalho descreve a síntese de nanopartículas altamente cristalinas de dióxido de estanho dopado com antimônio (ATO) preparados via rota sol-gel não aquosa com tamanhos variando entre 4-7 nm, assim como, estudos de suas propriedades elétricas quando processados como pastilhas e filmes finos. A composição do antimônio foi variada de 1 a 18% mol e o menor valor de resistividade a temperatura ambiente foi observado nas amostras com ~8,8%mol de Sb ($4,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$). As amostras foram estudadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), medidas de resistividade foram feitas utilizando-se o método da sonda quatro pontas entre 77 e 300K e medidas de efeito Hall foram feitas a temperatura ambiente. A preparação das nanopartículas altamente cristalinas de ATO em sistema coloidal monodisperso completamente re-dispersíveis em solventes orgânicos consiste do tratamento solvotermal do cloreto de estanho (IV) com cloreto de antimônio (III) em álcool benzílico a 150 °C por 48 horas. Os nanocristais de ATO foram coletados por centrifugação e lavados duas vezes com tetrahidrofurano (THF). As pastilhas foram preparadas por prensagem uniaxial de 200mg de ATO em pó (seco) em um molde rígido sob 4 MPa e os filmes finos foram obtidos por “*dip-coating*” em substratos de quartzo amorfo. Os resultados de caracterização de transporte eletrônico permitem inferir que o material apresenta baixa resistividade, da ordem de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à temperatura ambiente.

DEPOSITION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SnO₂:Sb FILMS

ABSTRACT

The growing demand for advanced electronic devices based on nanomaterials has motivated efforts to produce nanoscale building blocks with designed functions. Transparent conducting oxide nanocrystals (TCOs) are particularly promising for the development of such devices. TCOs synthesized in an organic medium play an important role as building blocks because nonaqueous processes allow for greater control of the reaction pathways on a molecular level, enabling the synthesis of nanomaterials with high crystallinity and well-defined and uniform particle morphologies. This work describes the synthesis of highly conducting antimony-doped tin oxide (ATO) nanocrystals prepared via a nonaqueous sol-gel route in the size range of 4-7 nm, as well as insights into its electrical properties when processed as pellet and thin films. The antimony composition was varied from 1 to 18 mol% and the lowest resistivity ($4.0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \text{ cm}$) was observed at room temperature in the SnO₂:8.8%molSb composition. The samples were evaluated by XRD, HRTEM, EDX, and SEM, resistivity measurements were taken in the four-probe mode in the temperature range of 77-300K and Hall-effect measurements were taken at room temperature. The preparation of crystalline ATO nanoparticles fully re-dispersible in organic solvents consists in one pot reaction under solvothermal treatment of tin (IV) chloride and antimony (III) chloride in benzyl alcohol at 150 °C for 48h. The ATO nanocrystals were collected by centrifugation and washed twice with THF. The pellets were prepared by pressing 200mg of ATO nanoparticles under 4 MPa into a rigid die in a single axial direction through a rigid punch and the thin films produced via dip-coating deposition on quartz substrate. The results show highly crystalline nanoparticles in a monodisperse colloidal system, dependence on the shape of ATO nanoparticles as a function of Sb distribution and low resistivity.

PUBLICAÇÕES

CONTI, T.G.; CHIQUITO, A.J.; DA SILVA, R.O.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Electrical Properties of Highly Conducting SnO₂:Sb Nanocrystals Synthesized by a Nonaqueous Sol-Gel Method, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 93, n.11, p. 3862–3866, 2010.

STROPPA, D.G.; MONTORO, L.A.; BELTRAN, A.; **CONTI, T.G.**; DA SILVA, R.O.; ANDRES, J.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; RAMIREZ, A.J. Unveiling the Chemical and Morphological Features of Sb-SnO₂ Nanocrystals by the Combined Use of High-Resolution Transmission Electron Microscopy and ab Initio Surface Energy Calculations, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 40, p. 14544–14548, 2009.

CONGRESSOS

CONTI, T. G.; CHIQUITO, A. J.; DA SILVA R. O.; LONGO, E.; LEITE E. R. Electrical Properties of Highly Conducting SnO₂:Sb Nanocrystals Synthesized by a Nonaqueous Sol-Gel Method, Poster In: 11Th International Conference on Ceramic Processing Science, Zurique, Suíça, 2010.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
CONGRESSOS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Semicondutores tipo “bulk”	7
2.2 Semicondutores Nanocristalinos.....	9
2.3 Óxidos Condutores Transparentes (TCOs).....	11
2.4 Propriedades dos TCOs.....	13
2.5 Mecanismos de Transporte de Carga	15
2.6 O sistema SnO ₂ :Sb	17
2.7 Método da sonda quatro pontas	20
2.8 Efeito Hall.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Materiais Utilizados	27
3.2 Síntese dos nanocristais de SnO ₂ :Sb.....	27
3.3 Deposição dos filmes finos de SnO ₂ :Sb	29
3.4 Caracterização das nanopartículas e dos filmes finos de SnO ₂ :Sb....	30
3.5 Deposição das Trilhas Metálicas: Técnicas Experimentais de Litografia	31
3.6 Preparação das amostras para caracterização elétrica	32

3.7	Caracterização elétrica.....	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Síntese das Nanopartículas	37
4.2	Deposição dos Filmes Finos	42
4.3	Caracterização Elétrica	45
5.	CONCLUSÕES.....	57
6.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1 Tamanho aparente dos cristais calculados pela equação de Debye-Scherrer.-----	39
Tabela 4.2 Comparação de Resultados para o sistema SnO ₂ .-----	51
Tabela 4.3 Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com literatura para filmes finos de ATO. -----	53

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Espectros de absorvância (a) e fotografia da fluorescência induzida por exposição à radiação ultravioleta (b) de nanocristais coloidais de CdSe com diferentes tamanhos. Adaptado de Burda et al. [6]. -----	2
Figura 1.2 Representação esquemática das metodologias “ <i>top-down</i> ” e “ <i>botton-up</i> ”. -----	3
Figura 2.1 Estrutura de banda de energias para (a) um isolante, (b) um semicondutor e (c) um condutor. -----	8
Figura 2.2 Comportamento da energia da banda proibida em relação a variação no tamanho médio de partícula [39]. -----	11
Figura 2.3 Representação esquemática de (a) espalhamento por contorno de grão e (b) espalhamento por impureza ionizada. Adaptado de [55]. -----	14
Figura 2.4 Representação esquemática dos mecanismos de transporte de carga. -----	16
Figura 2.5 Representação do comportamento do logaritmo da resistividade em função da temperatura. -----	17
Figura 2.6 Representação da montagem do sistema para o método duas pontas. Adaptado de [59]. -----	21
Figura 2.7 Esquema mostrando o contato de uma sonda de quatro pontas sobre uma amostra. Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida. Adaptado de [59]. -----	23
Figura 2.8 (a) Efeito Hall para elétrons. (b) Efeito Hall para buracos. O sentido da corrente adotado é o usual. -----	25

Figura 3.1 Esquema geral para síntese não-aquosa de nanopartículas de ATO. -----	28
Figura 3.2 Diagrama esquemático da metodologia utilizada para obtenção dos filmes finos de ATO. -----	29
Figura 3.3 Esquema para técnica experimental de litografia. -----	32
Figura 3.4 Esquema de preparo de amostra. -----	33
Figura 3.5 Processo de preparo dos eletrodos e configuração das sondas. (a) evaporação, (b) espaçamento dos eletrodos e diâmetro dos mesmos e (c) sistema pronto para execução das medidas. -----	34
Figura 3.6 Configuração dos eletrodos para medidas de efeito Hall. -----	35
Figura 4.1 Análises de DRX de (a) SnO ₂ , (b) SnO ₂ :1%Sb, (c) SnO ₂ :5,2%Sb, (d) SnO ₂ :8,8%Sb, (e) SnO ₂ :10%Sb, (f) SnO ₂ :14%Sb, (g) SnO ₂ :18%Sb e (h) Sb ₄ O ₅ Cl ₂ . -----	38
Figura 4.2 Padrão de difração das pastilhas de ATO depois da sinterização (a) e antes da sinterização (b). -----	38
Figura 4.3 Imagens de microscopia (a) HRTEM de nanopartículas de SnO ₂ :8,8%Sb, (b) análises de EDX, (c) detalhe da ocorrência de coalescência orientada e (d) distribuição de tamanho. -----	41
Figura 4.4 Micrografia FEG-SEM da pastilha de ATO 8,8%mol Sb (a) antes e (b) depois do tratamento térmico. -----	42
Figura 4.5 Nanocristais de ATO em (a) THF e (b) CHCl ₃ . i - sem oleilamina, ii - com oleilamina. -----	42
Figura 4.6 (a) Superfície hidrofóbica, (b) superfície hidrofílica e (c) visão geral. -----	43

Figura 4.7 Imagem de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM). (a) Com 30 mil vezes de aumento e (b) com 350 mil vezes de aumento da superfície de um filme fino de ATO 10%mol Sb.-----	44
Figura 4.8 Corte transversal de filmes finos de ATO 10%mol Sb. -----	44
Figura 4.9 Valores de resistividade em função da concentração de Sb a temperatura ambiente. -----	46
Figura 4.1 Valores de resistividade a temperatura ambiente: (a) pastilha de SnO ₂ :8,8%mol Sb e (b) pastilha de SnO ₂ :18%mol Sb. O detalhe mostra medidas da pastilha de SnO ₂ puro. -----	46
Figura 4.11 Valores de resistividade em função da temperatura (pastilha): (a) i- 5,2%mol Sb, ii- 8,8%mol Sb, iii- 14%mol Sb e iv- 18%mol Sb, e (b) detalhes de ii- 8,8%mol Sb. -----	47
Figura 4.12 Valores do logaritmo da resistividade (pastilha) em função da temperatura ($T^{-1/2}$). i- 5,2%mol Sb, ii- 8,8%mol Sb, iii- 14%mol Sb e iv- 18%mol Sb, (b) detalhes de ii- 8,8%mol Sb. -----	49
Figura 4.13 Valores do logaritmo da resistividade (pastilha) em função da temperatura ($T^{-1/4}$). i- 5,2%mol Sb, ii- 8,8%mol Sb, iii- 14%mol Sb e iv- 18%mol Sb, (b) detalhes de ii- 8,8%mol Sb. -----	49
Figura 4.14 Valores de resistividade em função da temperatura para filmes com 8,8%mol Sb, (a) filme de 71 nm e (b) 45 nm de espessura. -----	52
Figura 4.15 Valores do logaritmo da resistividade em função da temperatura para filmes contendo 8,8%mol Sb com 71 nm de espesura. (a) $\log(\rho)$ em função de T^{-1} , (b) $\log(\rho)$ em função de $T^{-1/2}$ e (c) $\log(\rho)$ em função de $T^{-1/4}$. -----	53
Figura 4.16 Valores de n e μ em função da concentração de Sb. -----	54

1. INTRODUÇÃO

O investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) na área de nanociência e nanotecnologia tem crescido de forma bastante intensa, atraindo a atenção tanto do setor público quanto do setor privado. Tal fato pode ser comprovado quando se observa o aporte financeiro dos grandes “*players*” de tecnologia destinado ao tema e também através dos programas de incentivo à pesquisa financiados pelo estado. A grande motivação para esse investimento se deve ao fato de materiais em escala nanométrica normalmente apresentam propriedades diferenciadas daquelas apresentadas por matérias de maior escala (i.e. do tipo “*bulk*”), o que promove um aumento significativo na diversificação de novas aplicações em potencial [1-3].

A correlação entre tamanho de partícula e propriedades é conhecida desde o século 19, quando Faraday demonstrou que a coloração de partículas coloidais de ouro poderia ser modificada ao se modificar o tamanho médio das mesmas [4]. A demonstração de propriedade relacionada com tamanho de partícula de maior popularidade é a emissão fluorescente de nanopartículas coloidais de semicondutores, também conhecidos por pontos quânticos [5]. A Figura 1.1 ilustra a dependência de propriedades óticas com o tamanho das nanopartículas. Nesta figura, são mostradas suspensões coloidais de CdSe, em tolueno, cuja única diferença entre as mesmas é o tamanho médio de partícula, todas com forma esférica. Nota-se que quanto menor a partícula, maior é a energia de emissão e também de absorção. É importante ressaltar que é possível obter suspensões fluorescentes de um mesmo material que emitem em todo o espectro visível, ou seja, emitem radiação com comprimento de onda entre 700 e 400 nm [6].

Desta forma, a nanotecnologia pode ser definida como a criação de dispositivos e materiais funcionais, utilizando-se o controle da matéria na escala de nanômetros. De modo que os sistemas resultantes apresentem novos fenômenos e propriedades, que são dependentes do tamanho das partículas que constituem os mesmos. De um modo geral, inclui tanto os

tradicionais métodos “*top-down*”, ou seja, de cima para baixo, quanto o “*bottom-up*”, de baixo para cima, construção de estruturas de átomo por átomo ou molécula por molécula [7]. A Figura 1.2 ilustra uma representação esquemática dessas duas metodologias.

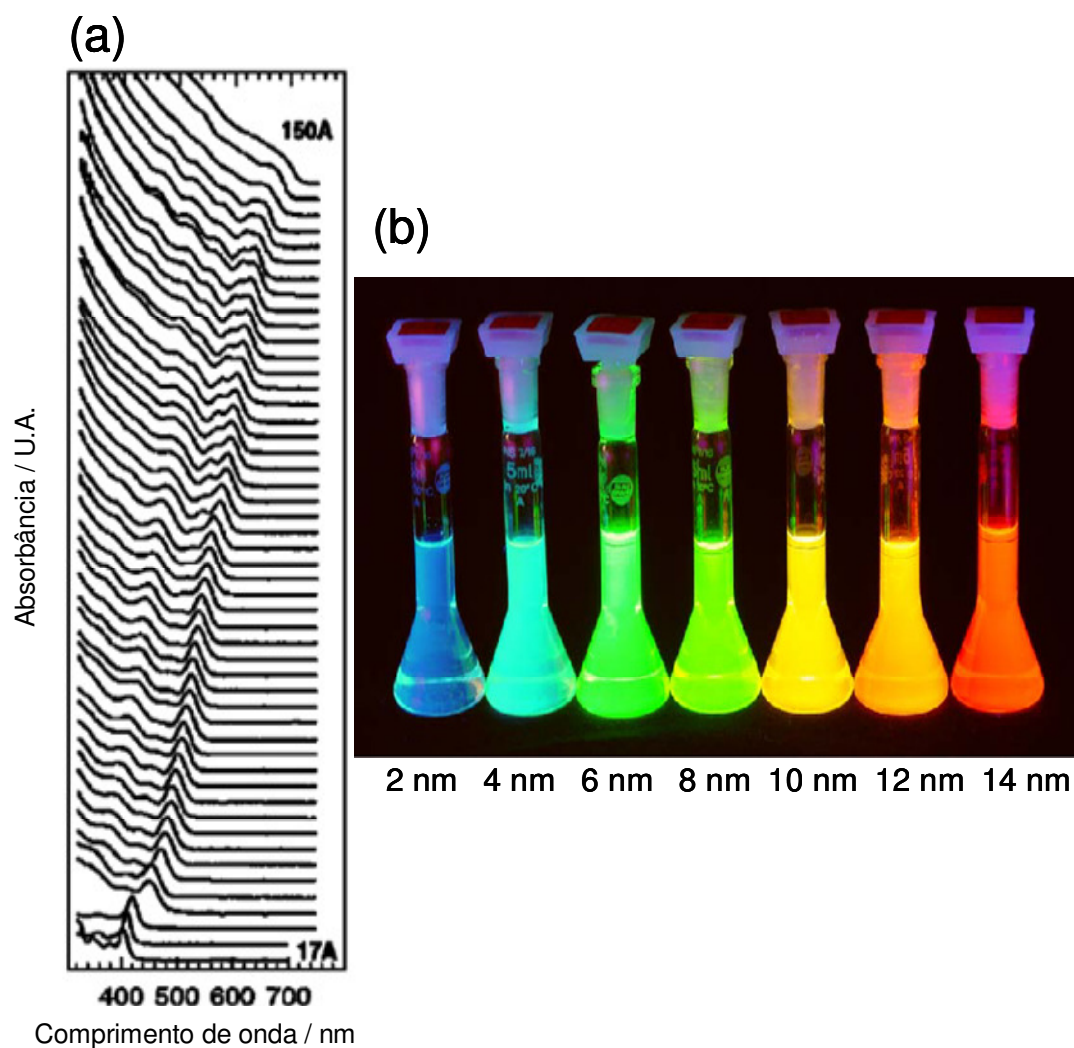


Figura 1.1 Espectros de absorvância (a) e fotografia da fluorescência induzida por exposição à radiação ultravioleta (b) de nanocristais coloidais de CdSe com diferentes tamanhos. Adaptado de Burda et al. [6].

Nos métodos tipo “*top-down*” parte-se de um material previamente preparado, em escala micrométrica ou mesmo nanométrica, e por processos de abrasão ou moagem de alta energia, prepara-se o material nanoestruturado

com tamanho reduzido. A grande vantagem deste tipo de metodologia é a possibilidade de trabalhar em grande escala, da ordem de quilogramas. Por outro lado, é difícil se obter um controle fino das características do material final. Em geral, processos de moagem resultam em materiais com larga distribuição de tamanhos de partícula. Outro inconveniente destes métodos é a formação de fase amorfa na superfície dos grãos ou mesmo a amorfização completa da amostra.

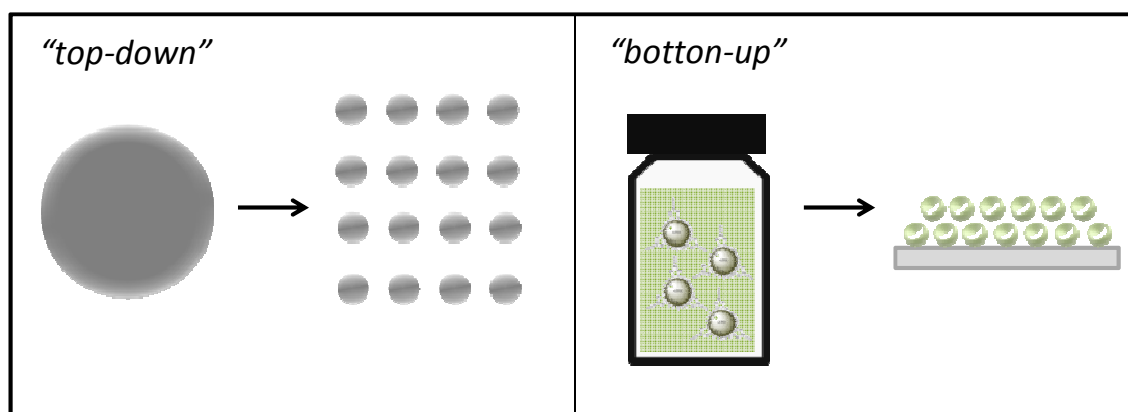


Figura 1.2 Representação esquemática das metodologias "top-down" e "bottom-up".

As metodologias tipo "bottom-up" consistem no caminho inverso. Nestes, partem-se de precursores moleculares ou iônicos, que são submetidos a um processo de nucleação e crescimento de partícula a fim de formar o material de interesse. De maneira geral, com este tipo de metodologia são produzidos menores quantidade de material. Por outro lado, o controle quanto à formação de fase, forma e tamanho de partícula são muito superiores às metodologias do tipo "top-down". Além disso, o método "bottom-up" começa com objetivos bem definidos, como, blocos de construção altamente uniformes, moléculas rígidas, nanopartículas, polímeros, ou colóides [8-10]. No entanto, sintetizar blocos de construção constitui um tremendo desafio.

Neste contexto, nanocristais de Óxidos Condutores Transparentes (TCOs) são promissores para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos avançados, tais como displays de alta definição, telas sensíveis ao toque,

sensores, etc. TCONs sintetizados em meio orgânico são muito importantes como blocos de construção, pois processos não aquosos possibilitam excelente controle dos caminhos reacionais a nível molecular, permitem a síntese de nanomateriais com alta cristalinidade e com formatos uniformes e bem definidas.

Óxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor de banda proibida larga (“*gap*”) ($\sim 3,6$ eV a 298 K), que tem atraído a atenção devido à sua baixa resistência elétrica associada com alta transparência na região do UV-visível [11,12]. Nos últimos anos, foi relatado para o sistema de SnO_2 e óxidos semicondutores, tais como ZnO ou In_2O_3 , que a mudança na condutividade elétrica pode ser fortemente afetada pela adição controlada de impurezas tais como Sb [13-27]. Sabe-se que o preço do óxido de índio dopado com estanho (ITO), um óxido condutor transparente, é significativamente elevado e desta forma, o óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) tem sido explorado como potencial substituto para o ITO.

Nas últimas décadas, muitos pesquisadores têm se concentrado no desenvolvimento de métodos para processar filmes finos de ATO sobre substratos planos e os mesmos têm obtido resultados significativos em termos de propriedades elétricas e técnicas de processamento [15-25, 27]. No entanto, a maioria desses métodos está limitada apenas ao processamento de filmes finos, o que restringe o uso do mesmo em outras aplicações, tais como compostos moleculares condutores e sensores de gás.

1.1 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é contribuir com uma rota de formação de filmes finos e ultrafinos a partir de suspensões coloidais de dióxido de estanho dopado com antimônio, sistema já conhecido pela sua aplicação como óxido condutor transparente (TCO) bem como analisar os mecanismos de transporte eletrônico utilizando medidas de resistividade em função da temperatura e medidas de efeito Hall a temperatura ambiente. A rota de obtenção dos nanocristais de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ utilizada parte da reação em álcool

benzílico do SnCl_4 e com SbCl_3 , onde o álcool participa como solvente e reagente. A estabilidade da suspensão obtida permite sua deposição e o uso do filme em temperaturas brandas de tratamento térmico. A metodologia utilizada produz nanopartículas que podem ser utilizadas para processamento de filmes finos, para aplicação como blocos de construção para materiais híbridos e para outros dispositivos cerâmicos eletrônicos avançados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Semicondutores tipo “*bulk*”

Os semicondutores macrocristalinos, livre de defeitos, são constituídos por redes tridimensionais de átomos ordenados. A periodicidade translacional do cristal impõe uma forma especial sobre as funções de onda eletrônica. Um elétron em um potencial periódico de um cristal perfeito pode ser descrito usando-se uma equação de onda do tipo Bloch [equação (2.1) e (2.2)], sendo que $u(r)$ representa uma função de Bloch modulando uma onda planar $\phi(kr)$ de um vetor de onda k [28].

$$\Psi(r) = \phi(kr) u(r) \quad (2.1)$$

$$u(r+n) = u(r), \quad n \text{ inteiro} \quad (2.2)$$

Em semicondutores do tipo “*bulk*”, o grande número de átomos leva à geração de conjuntos de orbitais moleculares com energias muito semelhantes, resultando em uma série contínua. A 0 K os níveis energéticos mais baixos, ou banda de valência (BV), são preenchidos com elétrons, enquanto que a banda de condução (BC), constituída de níveis energéticos mais altos, está vazia. A banda de energia dos elétrons, BV, está separada da BC por uma lacuna de energia, denominada banda proibida ou “*gap*” (E_G) (Figura 2.1), cuja magnitude é uma propriedade característica para materiais macrocristalinos tipo “*bulk*” a temperaturas específicas. Materiais normalmente considerados como semicondutores têm E_G na faixa de 0,3-3,8 eV.

Em temperaturas acima de 0 K, os elétrons na banda de valência podem receber energia térmica suficiente para serem excitados da BV para BC, um elétron excitado na banda de condução junto com o buraco resultante na banda de valência formam um “par elétron-buraco”. A condutividade (σ) dos semicondutores é governada pelo número de pares “elétron-buraco”, pela concentração dos portadores de carga (n , normalmente expresso em termos de número de partículas por metro cúbico) e pela sua mobilidade (μ). Desta forma,

a condutividade poder ser expressa como a soma das condutividades elétrica dos elétrons e dos buracos [equação (2.3)] (q é a carga do portador). Nos semicondutores tradicionais os elétrons e os buracos são os portadores de carga. Eles existem em pequenas quantidades quando comparados aos condutores. Entretanto, a mobilidade nos semicondutores é substancialmente maior que em muitos condutores.

$$\sigma = qn_e\mu_e + qn_h\mu_h \quad (2.3)$$

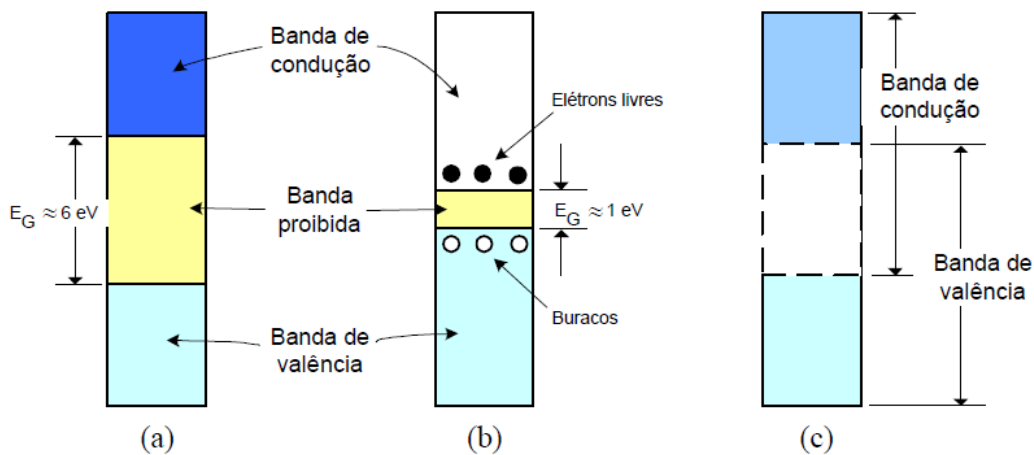


Figura 2.1 Estrutura de banda de energias para (a) um isolante, (b) um semicondutor e (c) um condutor.

Os portadores de carga em um semicondutor podem formar um estado ligado quando se aproximam uns dos outros no espaço. Este “par elétron-buraco” ligado, conhecido como um éxciton de Wannier, é deslocalizado na estrutura cristalina e está sob a influência de uma interação Coulombiana. O raio de Bohr de um “*bulk*” é dado pela equação (2.4) (ϵ representa o coeficiente dielétrico, e a carga elementar, m_e^* e m_h^* as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente).

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (2.4)$$

2.2 Semicondutores Nanocristalinos

Dois fatores fundamentais, ambos relacionados com o tamanho dos nanocristais individuais, distinguem o comportamento do material macrocristalino do nanocristalino. O primeiro é a elevada razão superfície/volume associada às partículas, sendo que ambas as propriedades físicas e químicas dos semicondutores são sensíveis a estrutura da superfície. O segundo fator é o tamanho da partícula, o qual pode determinar as propriedades eletrônicas e físicas do material. A absorção e o espalhamento da luz incidente em partículas coloidais grandes são descritos pela solução de Mie. No entanto, os espectros ópticos dos semicondutores nanocristalinos mostram deslocamentos para o azul (*“blue shift”*) em sua borda de absorção quando o tamanho da partícula diminui, o que não pode ser explicado pela teoria clássica. Essa dependência entre tamanho e propriedades óticas é um exemplo de efeitos de quantização que podem ocorrer quando o tamanho da nanopartícula é menor que raio de Bohr do *“bulk”* (a_B), equação (2.4), do semiconductor. A equação (2.5) define, para um cristalito esférico de raio R , a região de caráter intermediário entre uma *“molécula”* e um material do tipo *“bulk”* (l é o espaçamento da rede) [29-36].

$$l \ll R \leq a_B \quad (2.5)$$

Portadores de carga nos semicondutores nanocristalinos estão confinados dentro das três dimensões do cristalito. No caso de um confinamento quântico ideal as funções de onda na equação (2.1) têm que satisfazer as condições de contorno abaixo [equação (2.6)].

$$\psi(r \geq R) = 0 \quad (2.6)$$

Para nanopartículas, a distância entre os elétrons e buracos é menor em materiais macrocristalinos, e como as interações Coulombicas entre os elétrons e buracos não podem ser negligenciadas; eles têm energia cinética maior que

em materiais macrocristalinos. Baseando-se na aproximação por massa efetiva, Brus mostrou para CdE (E=S ou Se) que nanocristalitos que tem dependência do tamanho com a energia da primeira transição eletrônica do éxciton (ou deslocamento de “gap” com relação ao valor do “bulk”) pode ser aproximadamente calculado usando-se a equação (2.7) [30,37,38].

$$\Delta E \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_{e^*}} + \frac{1}{m_{h^*}} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (2.7)$$

A equação (2.7) é uma aproximação analítica para a primeira transição eletrônica de um éxciton, que pode ser descrita pelo Hamiltoniano do hidrogênio, equação (2.8)

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_{e^*}} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{h^*}} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad (2.8)$$

Na equação (2.7) o termo acerca da interação de Coulomb desloca o primeiro estado eletrônico excitado para uma energia mais baixa, \mathbf{R}^{-1} , enquanto que o termo acerca da localização quântica desloca-se para um estado de energia maior. Conseqüentemente, a banda proibida aumenta em energia com o decréscimo do diâmetro da partícula. Essa hipótese foi confirmada experimentalmente para um grande número de nanocristais semicondutores, Lee observou esse fenômeno para o nanocristais de SnO₂ puro sintetizados em meio aquoso (Conforme ilustrado na Figura 2.2) com um deslocamento para o azul no início da absorção da luz que está sendo observada com a diminuição do diâmetro das partículas. Além disso, as bandas de valência e de condução em materiais nanocristalinos consistem de conjuntos discretos de níveis eletrônicos [39].

A equação (2.7) não leva em conta uma série de outros feitos importantes observados em nanocristalitos reais, como o acoplamento de estados eletrônicos e os efeitos atribuídos a estrutura da superfície [40]. As constantes utilizadas no modelo (as massas efetivas e constantes dielétricas)

são aquelas para os sólidos macrocristalinos. O modelo não é quantitativamente preciso com cálculos desviando-se dos valores experimentais, especialmente para nanocristalitos muito pequenos. Em tais partículas a primeira transição eletrônica está localizada em uma região da faixa de energia em que a aproximação da massa efetiva normal não é válida. Embora a equação (2.7) não seja válida para todos os tipos de semicondutores, do ponto de vista prático, este modelo é útil e as mudanças de energia que são dependentes do tamanho para um número de semicondutores nanocristalinos podem ser estimadas. Além disso, o modelo também oferece um entendimento qualitativo dos efeitos de confinamento quântico observados em nanocristalitos semicondutores.

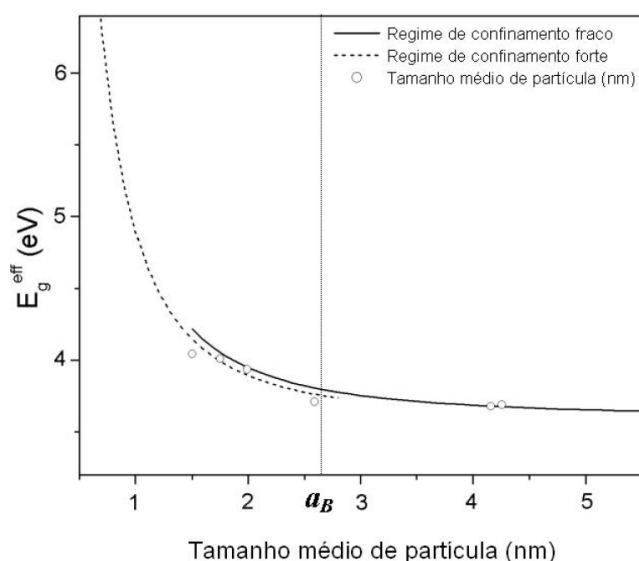


Figura 2.2 Comportamento da energia da banda proibida em relação a variação no tamanho médio de partícula [39].

2.3 Óxidos Condutores Transparentes (TCOs)

Os filmes finos têm sido extensivamente estudados devido à sua ampla possibilidade de aplicações, principalmente envolvendo eletrônica e optoeletrônica. Vários estudos mostram grande potencialidade tecnológica no uso de nanopartículas de óxido de estanho, puro e dopado.

O SnO₂, por ser um óxido semicondutor do tipo n, com alta mobilidade eletrônica e boa condutividade térmica, pode ser útil para aplicações tecnológicas, tais como dispositivos fotoeletroquímicos, eletrodos para fusão de vidro, varistores, entre outras [41-43]. Entretanto, principalmente nas aplicações em opto-eletrônica a combinação da alta transparência na região do espectro visível e baixa resistividade do dispositivo é necessária. Uma importante aplicação do SnO₂ é em óxidos condutores transparentes (TCOs).

Os TCOs são uma linha de materiais com grande importância no campo tecnológico. Apresentam como propriedade a alta transparência na região do visível, sempre com alta refletividade na região do infravermelho, comportando-se como condutores eletrônicos. Estes materiais são muito atrativos para serem usados em dispositivos que refletem e aquecem, podendo ser aplicado em células solares, dispositivos para painéis de avião, espelhos eletrocromicos em automóveis, janelas inteligentes, descongelador de janelas, entre outros. Quando obtidos a baixa temperatura, podem ser depositados em substratos poliméricos, aumentando assim a gama de aplicações em dispositivos nas mais variadas áreas que necessitem de materiais que combinem propriedades elétricas, ópticas, bem como alta estabilidade e controle no processo de produção [44]. É importante ressaltar que para ser aplicado como TCO o dióxido de estanho, que é um material semicondutor transparente, deve ser dopado. Um elemento que vem sendo utilizado com sucesso como dopante do sistema SnO₂ é o antimônio [11-22,45].

Desta forma, condução elétrica nos TCOs pode ser atingida pela introdução de defeitos, como vacâncias de oxigênio, e por dopagem - geralmente a concentração de portadores varia de 10²⁰ a 10²¹ cm⁻³. Nesses materiais, podem-se obter alta transparência ótica e alta condutividade elétrica sem que haja obstrução da emissão ou da absorção da luz, dependendo da aplicação. Sendo que essas propriedades dependem da natureza, do número e do arranjo atômico dos cátions metálicos na estrutura cristalina ou amorfa do óxido, morfologia superficial e da presença de defeitos intrínsecos ou extrínsecos.

2.4 Propriedades dos TCOs

Como mencionado nas seções anteriores, os TCOs são condutores de electricidade, quer devido a defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio ou metais intersticiais) ou devido a dopantes extrínsecos (geralmente um metal de maior valência). A concentração de dopante extrínseco dos TCOs normalmente varia de 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} . Normalmente, a resistividade, $\rho=1/\sigma$, e não a condutividade, σ , é usada como figura de mérito, a qual é da ordem de 10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$ para TCOs com viabilidade de aplicação. Enquanto que a concentração de portadores (n) é limitada pela solubilidade dos dopantes e a mobilidade (μ) é limitada pelo espalhamento dos portadores de carga na rede. Diversos mecanismo de espalhamento podem estar presentes, como espalhamento por impurezas ionizadas, defeitos pontuais, vibrações térmicas (fonóns óticos ou acústicos), defeitos estruturais e contornos de grão, dependendo de n e da cristalinidade do material. Além disso, para semicondutores dopados degenerados, fatores como a não parabolicidade da banda de condução e formação de clusters impuros tem impacto significativo no processo de espalhamento [46]. Tipicamente, o mecanismo de espalhamento dominante pode ser revelado a partir da dependencia da mobilidade Hall com a temperatura. Por exemplo, $\ln\mu \sim -T^{-1}$ é um indicativo que a mobilidade é limitada pelo espalhamento no contorno do grão, $\mu \sim T^{-1}$ aponta para espalhamento por fónons, a mobilidade limitada pelas impurezas ionizadas é normalmente independente da temperatura de para TCOs degenerados e dependente para os não degenerados ($\mu \sim T^{3/2}$) [47-49].

Em TCOs degenerados, o espalhamento pelas impurezas ionizadas é, aparentemente, o principal mecanismo limitante da mobilidade dos portadores. Lee estudou a relação entre a concentração de elétrons e mobilidade em filmes finos de ITO depositados por “*DC magnetron sputtering*” sob diversas condições [50]. A concentração dos portadores versus a sua dependência da mobilidade mostrou duas regiões distintas: (i) em concentrações inferiores $(9-10)\times 10^{20}$ cm^{-3} , a mobilidade aumentou com a concentração dos portadores e (ii) n acima de $(9-10)\times 10^{20}$ cm^{-3} , a mobilidade do portador diminuiu com a

concentração de portadores. Esse comportamento distinto foi atribuído à transição do mecanismo dominante de espalhamento de elétrons. No regime (i), processo a baixa temperatura, o grau de cristalinidade foi baixo e o espalhamento do contorno de grão foi dominante, enquanto que no regime (ii), processo a alta temperatura, os filmes finos de ITO foram altamente cristalizados e o espalhamento devido à impureza ionizada ocorreu por causa da alta concentração de portadores. A Figura 2.3 (a) e (b) ilustram espalhamento do contorno de grão em um filme de ITO com um baixo grau de cristalinidade e espalhamento por impureza ionizada e alto grau de cristalinidade com alta concentração de portadores, respectivamente [51]. O espalhamento por impurezas ionizadas também tem sido relatada ser o mecanismo dominante em filmes de FTO (*“Fluorine Tin Oxide”*) com alta concentração de portadores [17,51-53].

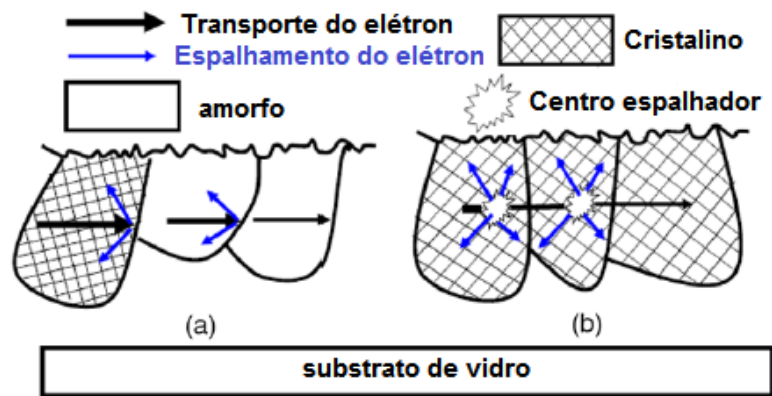


Figura 2.3 Representação esquemática de (a) espalhamento por contorno de grão e (b) espalhamento por impureza ionizada. Adaptado de [54].

Em suma, segundo Hamberg e Granqvist, os TCOs satisfazem três condições [55].

1. O óxido deve ter pelo menos uma banda proibida de 3,1 eV para transmitir ao menos 85% da luz visível quando processado como filme fino.
2. O óxido metálico deve ser suscetível a dopagem degenerada; desta forma, o óxido puro pode transitar de um óxido semicondutor

transparente para um metal condutor. Quando n é maior que $2,6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, contudo, o TCO exibe frequências plasmônicas e passa de absorvedor no infravermelho para absorvedor de luz visível. Essa absorção no visível reduz a transparência do TCO.

- Os cátions metálicos têm tipicamente a configuração eletrônica $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n=4,5$), tais como, Zn^{2+} , Ga^{3+} , Cd^{2+} , In^{3+} e Sn^{4+} . Os portadores se situam no fundo da BC, o qual é composto dos orbitais ns^0 , e possuem simetria esférica, esses orbitais se sobrepõem para bandas que permitem a alta mobilidade eletrônica. Os níveis d preenchidos previnem transições eletrônicas $d-d$ que ocorrem na região espectral da luz visível.

2.5 Mecanismos de Transporte de Carga

Muitos pesquisadores têm dedicado grande atenção a estudos da dependência da resistividade elétrica com a temperatura em materiais no estado sólido, uma vez que essa dependência reflete os mecanismos de transporte de carga. Normalmente, a resistividade em semicondutores dopados pode ser descrita pela equação de Arrhenius (equação 2.9).

$$\rho = \rho_0 \exp[\Delta E / k_B T] \quad (2.9)$$

Sendo ρ_0 um fator pré-exponencial, ΔE a energia de ativação e k_B a constante de Boltzmann. Em altas temperaturas a resistividade é dada pela ativação térmica dos portadores de carga através do “*gap*” e a energia de ativação está relacionada à energia dessa banda proibida. Com a diminuição da temperatura, os portadores de carga na banda são fornecidos por ativação térmica de átomos doadores ou aceitadores. A energia de ativação nesse tipo de transporte está relacionada à profundidade dos níveis eletrônicos das impurezas com relação à borda da banda (BC para doadores e BV para aceitadores). Em baixas temperaturas, o mecanismo de transporte chamado “*hopping*” aparece, no qual o transporte dos portadores não ocorre mais

através de transições banda a banda, mas ocorre via tunelamento dos portadores de carga entre os átomos das impurezas. Neste caso, a energia de ativação é normalmente determinada pela largura da distribuição de energia dos portadores de carga nas impurezas. Em temperaturas extremamente baixas, a condução elétrica se dá pelo mecanismo “*hopping*” de alcance variável (VRH), sendo que a resistividade elétrica é dada pela equação (2.10), também conhecida como Lei de Mott [56].

$$\rho = \rho_0 \exp[T_0/T]^{1/4} \quad (2.10)$$

Nesse regime de transporte a lei de Arrhenius não é mais válida.

Contudo, deve-se notar que no regime VRH nos semicondutores é válido apenas para temperaturas extremamente baixas quando a energia térmica $k_B T$ é bem menor que a largura ξ da distribuição de energia das impurezas, Figura 2.4.

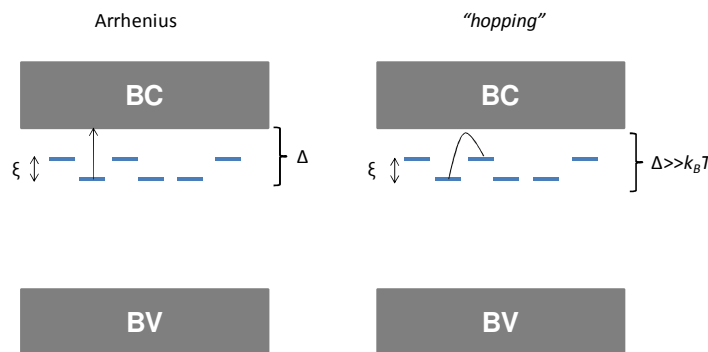


Figura 2.4 Representação esquemática dos mecanismos de transporte de carga.

Neste contexto, manipulando-se matematicamente as equações (2.9) e (2.10), temos que $\log[\rho(T)]$ é proporcional a T^{-1} para Arrhenius e que $\log[\rho(T)]$ é proporcional a $T^{-1/4}$ para VRH. Para ambos os casos, quando se constrói valores do logaritmo da resistividade em função da temperatura observa-se um comportamento linear, como ilustrado na Figura 2.5.

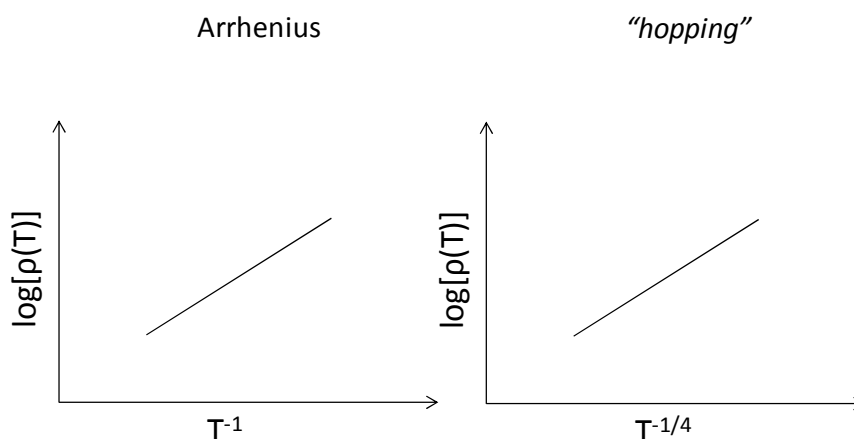


Figura 2.5 Representação do comportamento do logaritmo da resistividade em função da temperatura.

2.6 O sistema $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

A coexistência de caráter semicondutor e transparência do sistema SnO_2 ainda não é clara. Há tempos tem sido postulado a existência de baixos níveis doadores de elétrons próximo da banda de condução (BC), formados de grande concentração de vacâncias de oxigênio. Ainda que estes níveis produzam absorção na região do infravermelho, o "gap" permanece inalterado, isto é, o material continua opticamente transparente. Quanto à condução elétrica do SnO_2 puro, esta é relacionada à não estequiometria e aos defeitos intrínsecos, pois material com estequiometria perfeita é altamente resistivo. Kiliç e colaboradores estudaram a origem da coexistência de caráter semicondutor e transparência no sistema SnO_2 , atribuindo tal efeito a formação de vacâncias do oxigênio [23].

A geração não intencional de vacâncias de oxigênio pode resultar em diferentes efeitos, dependendo do material. Em determinados sistemas, as vacâncias podem formar níveis não condutores, em materiais isolantes, como ocorre, por exemplo, no caso do SiO_2 , e também em materiais semicondutores. No entanto, vacâncias de oxigênio formam níveis condutores no SnO_2 . Em certos óxidos, por exemplo, CaO , MgO e SiO_2 , a tendência é a geração de uma estequiometria, o que não ocorre com o SnO_2 , já que este tolera um enorme

concentração de defeitos intrínsecos (vacâncias) violando a estequiometria. Esta tolerância estrutural é justificada pela multivalência do estanho. A localização do nível de Fermi dentro da banda de condução pode gerar um material opaco. Todavia, o dióxido de estanho é rico em elétrons e é altamente transparente na região do visível.

A condutividade depende dos tipos de níveis existentes no sistema, podendo estes níveis ser doadores ou aceitadores de elétrons [23]. Estes níveis são gerados a partir da formação de defeitos doadores, vacâncias de O (V_o) e Sn intersticial (Sn_i), e a formação de defeitos aceitadores, Sn anti-sítio (Sn_o), vacância de Sn (V_{Sn}) e O intersticial (O_i). Sn_i tem baixa energia de formação, e existiria em quantidade significativa se não fosse sua instabilidade, que ocorre devido a multivalência do Sn. Porém, a presença de Sn_i diminui em muito a energia de formação de V_o , justificando a deficiência natural de O e não estequiometria de SnO_2 . Estes defeitos podem produzir níveis doadores de elétrons, tornando este óxido um semicondutor tipo-n.

Diferentes métodos para produção de SnO_2 nanocristalino têm sido aplicados, tais como coprecipitação, sol-gel, “*spray-pyrolysis*”, “*laser ablation*”, rotas hidrotermais, entre outros [11-22]. Os métodos de coprecipitação e sol-gel geralmente são preferidos porque são de mais fácil implementação e, nestes métodos, há a possibilidade de obtenção de suspensões coloidais do óxido já cristalino em meio não-aquoso [24,25].

Não obstante, o processo sol-gel não-aquoso livre de surfactantes desenvolvido por Niederberger tem se destacado nos últimos anos [25]. Em comparação com a complexa química aquosa, os processos não-aquosos oferecem a possibilidade de melhor compreender e controlar as reações em um nível molecular, permitindo a síntese de nanomateriais com alta cristalinidade e partículas uniformes com formas bem definidas. Os componentes orgânicos influenciam fortemente a composição, tamanho, forma e propriedades da superfície do produto inorgânico. Ademais, inconvenientes como precipitado amorfo, controle de pH e presença de ânions podem ser evitados [25]. Assim, devido a essas características, essas nanoestruturas

podem ser usadas como blocos fundamentais de construção para dispositivos eletrônicos avançados.

Amostras em forma de pó são particularmente promissoras por causa da extensa variedade de técnicas de processamento, o que torna possível a produção de diferentes formas e composições. O uso de nanoestruturas para preparação de cerâmica fina, por exemplo, traz algumas vantagens como altas taxas de densificação, redução das temperaturas de sinterização, permitindo o pré-cozimento de diferentes materiais cerâmicos, e introdução de nanoporosidade, que é importante para células fotovoltaicas e sensores. Além disso, inserir nanopartículas de óxidos metálicos em diferentes matrizes orgânicas, tais como, polímeros condutores e plásticos de engenharia oferecem um meio versátil para melhorar o desempenho de nanocompósitos e materiais leves [25].

Para obter um material com alta transparência e boa condutividade elétrica, pode-se dopar o SnO_2 , por exemplo, com antimônio, que pode prover elétrons adicionais no semicondutor do tipo-n. A natureza, a quantidade e distribuição estrutural do dopante são fatores importantes que afetam as propriedades elétricas do SnO_2 [26].

Neste contexto, muitos trabalhos têm reportado a síntese e caracterização de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO – “*Antimony-doped Tin Oxide*”) depositados por “*spray-pyrolysis*” e CVD (“*Chemical Vapor Deposition*”) [11-22]. Entretanto, essas técnicas são bem restritas com relação à estrutura e geometria do substrato e custos de deposição. Em contraste, rotas sintéticas não-aquosas são mais simples e com alta flexibilidade, o que permite a obtenção de filmes finos 2D por técnicas de deposição convencionais [25].

Uma técnica muito utilizada para obtenção de filmes finos e ultrafinos é o controle do processo de deposição de suspensões coloidais semicondutoras, semelhante ao processo de deposição de camada por camada (“*layer-by-layer*”-LbL) [27,57]. Essa técnica é baseada na acomodação das interações eletrostáticas entre camadas alternadas de material orgânico ou inorgânico depositadas em um substrato. A preparação de filmes finos e ultrafinos com boa qualidade envolve um grande número de possíveis problemas intrínsecos,

por exemplo, baixo tempo de eficiência, incorporação de resíduos e, em alguns casos, reações não controladas durante o processo. Assim, um processo que permite a preparação de filmes contínuos é um desafio, especialmente se o objetivo principal é a produção de um mecanismo de baixo custo. Neste caso, uma estratégia interessante consistiria em utilizar a combinação de duas técnicas: deposição LbL e “*dip-coating*”. A deposição via “*dip-coating*” é freqüentemente utilizada na indústria e consiste de um motor de passo, que ao movimentar a alavanca em que está fixado o substrato, permite imergir e retirar o mesmo da solução. A velocidade de retirada é controlada e constante.

Uma vez obtidos os filmes finos de ATO, o passo seguinte consiste na sua caracterização elétrica. Muitos autores têm estudado os mecanismos de transporte de carga do sistema $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ e a explicação mais aceita sugere que cada íon Sb adicionado à estrutura rutilo do SnO_2 possa doar um elétron para os orbitais 5s do Sn, sendo que estes orbitais dão origem a níveis abaixo da banda de condução. Desta forma, gera-se uma região rica em elétrons livres dentro da própria banda de condução. Este mecanismo pode justificar o aumento da condutividade elétrica.

2.7 Método da sonda quatro pontas

Visando melhor compreensão do método da sonda quatro pontas, apresentar-se-á uma rápida revisão de um método mais simples, o método duas pontas [58].

Este é um método bastante comum e também de fácil utilização. Conhecendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *dc*.

O método duas pontas, também chamado de método de dois terminais, é o mais simples de todos. Seguindo o esboço da Figura 2.6, deve-se usar um multímetro para monitorar a tensão V , outro para monitorar a corrente i e uma

fonte *dc* para gerar o fluxo de corrente (através de uma tensão aplicada). Assim, basta substituir os valores medidos de *V*, *i* e *A* diretamente na equação (2.11), sendo *A* é a área da seção transversal do condutor, já que as dimensões da amostra são conhecidas.

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (2.11)$$

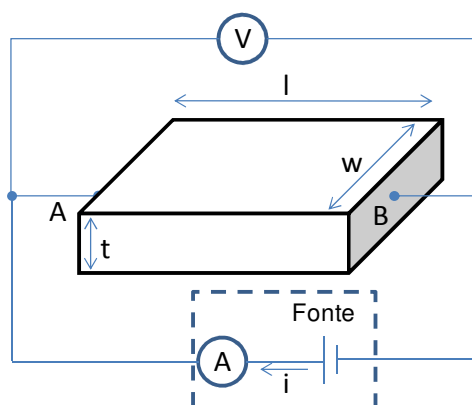


Figura 2.6 Representação da montagem do sistema para o método duas pontas.

O método geral descrito acima pode ser utilizado para amostras de alta resistência elétrica (acima de $1\text{M}\Omega$). De fato, quando se mede a resistência elétrica de uma amostra com a sonda de dois terminais, deve-se considerar a seguinte equação (2.7):

$$R_t = \frac{V}{i} = 2R_c + R_{pr} + R_a \quad (2.12)$$

Sendo que R_t é a resistência elétrica total, R_c é a resistência elétrica nos contatos, R_{pr} é a resistência elétrica de propagação da corrente e R_a é a resistência elétrica da amostra. A R_c surge do contato mecânico das pontas com a amostra e R_{pr} traduz a resistência encontrada pela corrente quando flui da ponta para o interior da amostra. Ambas, R_c e R_{pr} , não podem ser precisamente calculadas e, portanto, R_a não pode ser extraída com precisão da

equação (2.11). Para resolver este problema, utiliza-se quatro pontas, sendo que duas delas servem para “transportar” a corrente (i) e as outras duas para monitorar a tensão (V). Embora as duas pontas que transportam a corrente ainda possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um potenciômetro (o qual não extrai corrente) ou com um voltímetro de alta impedância (que extrai pouca corrente). Assim, as duas resistências R_c e R_{pr} , que também são chamadas de resistências parasitas, são muito pequenas e podem ser desprezadas no cálculo da resistividade elétrica. Neste sentido, o método da sonda quatro pontas é o mais adequado para amostras de baixa resistividade elétrica (abaixo de $1\text{M}\Omega$).

A Figura 2.7 é uma representação esquemática de como as pontas estão distribuídas ao longo da amostra.

Utilizando-se o arranjo da Figura 2.7, a resistividade elétrica é dada pela equação (2.13) para filmes finos onde a espessura é muito menor que a distância entre os terminais ($e \ll s$).

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} eR \quad (2.13)$$

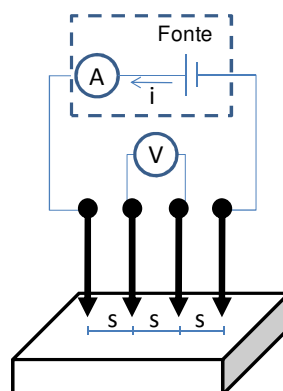


Figura 2.7 Esquema mostrando o contato de uma sonda de quatro pontas sobre uma amostra. Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

Sendo ρ a resistividade do material, R a resistência e e a espessura do filme.

O método de quatro pontas foi originalmente proposto por F. Wenner em 1915 para medir a resistividade elétrica da terra (globo terrestre) e é conhecida dentre os Geógrafos como *método de Wenner*. Entretanto, L.B. Valdes em 1954 adotou a técnica para realizar medidas de resistividade elétrica em “*wafers*” de materiais semicondutores e, por esse motivo, é conhecida até hoje como um método analítico para medidas de resistividade elétrica em sólidos, principalmente semicondutores. Recentemente, o método da sonda quatro pontas tem sido usado para caracterização elétrica de filmes finos e ultrafinos de materiais condutores e semicondutores [59-61].

2.8 Efeito Hall

Em 1876, mesmo antes da descoberta dos elétrons, foi mostrado por Edwin Hall que portadores de carga em movimento num material condutor podem ser defletidos através da aplicação de um campo magnético. Essa deflexão acaba por concentrar cargas na parede do condutor, criando uma diferença de potencial elétrico entre paredes opostas. O estudo dessa tensão informa a natureza das cargas e a densidade de portadores no material [62].

Considere uma placa de um material condutor qualquer sendo atravessada por uma corrente elétrica (a qual pode ser formada tanto por elétrons quanto por buracos). Perpendicularmente a velocidade de escoamento \vec{v}_d dos portadores, é aplicado um campo magnético \vec{B} , como mostrado na Figura 2.8. Devido a esse campo, as cargas sofrerão a ação de uma força magnética dada pela equação 2.14.

$$\vec{F}_B = q\vec{v}_d \times \vec{B} \quad (2.14)$$

Como \vec{v}_d e \vec{B} são perpendiculares, pode-se escrever (equação 2.15):

$$F = qvB \quad (2.15)$$

Independente da natureza positiva ou negativa dos portadores, ambos serão defletidos no mesmo sentido, visto que suas velocidades têm sentidos opostos.

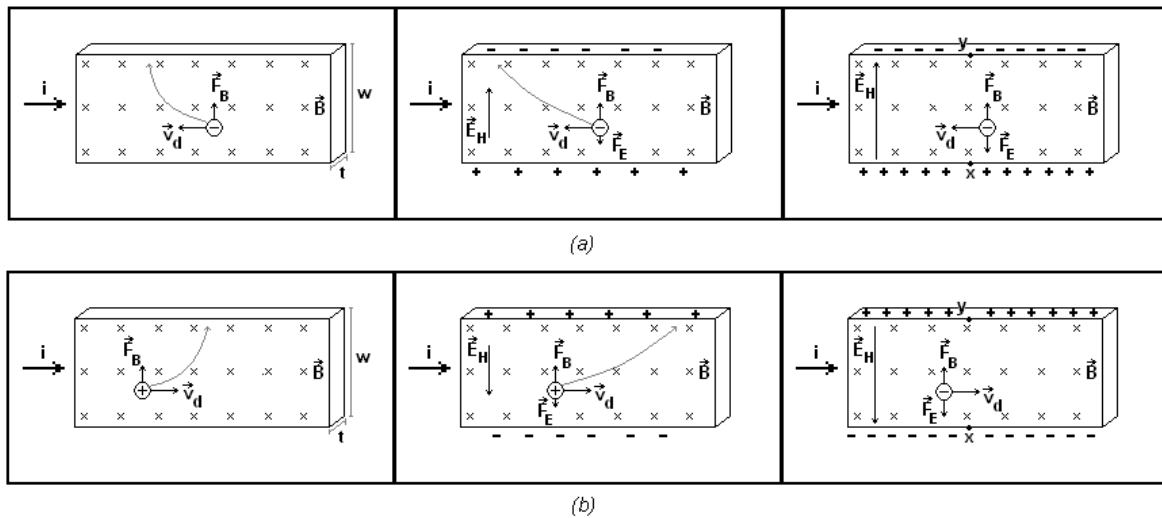


Figura 2.8 (a) Efeito Hall para elétrons. (b) Efeito Hall para buracos. O sentido da corrente adotado é o usual.

O acúmulo de carga [1] ao longo de um dos lados do material, o que caracteriza o efeito Hall, induz um campo elétrico \vec{E}_H perpendicular ao campo magnético, associado a uma diferença de potencial (tensão Hall) dada pela equação (2.16).

$$\Delta V_H = E_H w \quad (2.16)$$

Essa tensão submete as cargas em movimento a uma força elétrica $\vec{F}_E = q\vec{E}_H$ oposta à força magnética. Quando $\vec{F}_E = -\vec{F}_B$, a tensão Hall terá atingido seu valor máximo e os portadores não sofrerão mais deflexão.

Medindo a diferença de potencial entre os pontos x e y , pode-se determinar qual portador está envolvido no fenômeno (elétrons ou buracos).

Caso sejam elétrons $V_y < V_x$; no caso de buracos, ocorre o oposto.

Para determinar a densidade de portadores através da intensidade da tensão Hall máxima, basta trabalhar com a equação de equilíbrio (2.17):

$$\vec{F}_E = -\vec{F}_B \Rightarrow \vec{E}_H = -\vec{v}_d \times \vec{B} \Rightarrow E_H = v_d B \quad (2.17)$$

A velocidade \vec{v}_d pode ser escrita em termos da densidade de corrente (j) e da densidade de portadores (n) como $v_d = j/ne = i/wtne$, onde i é a intensidade da corrente e t é a espessura da placa condutora. Desta forma, pode-se escrever a equação (2.18).

$$\therefore \frac{\Delta V_H}{w} = \frac{i}{wtne} B \Rightarrow n = \frac{iB}{et\Delta V_H} \quad (2.18)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

Os seguintes reagentes e materiais foram utilizados neste trabalho.

Reagentes da Sigma-Aldrich (utilizados como recebidos):

- cloreto de estanho (IV), pureza: 99,995%;
- cloreto de antimônio (III), pureza: 99,99%;
- álcool benzílico anidro, pureza: 99,8%;
- Oleil amina, pureza: 70%
- Ácido oleico, pureza: 98%

Reagente comprado da J. T. Baker (utilizado como recebido):

- Tetrahidrofurano (THF) - Tedia, pureza: 99%

Materiais utilizados:

- Substrato de quartzo amorfo
- Reator de vidro (SCHOTT DURAN)

3.2 Síntese dos nanocristais de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

A síntese dos nanocristais foi iniciada em uma caixa seca sob atmosfera controlada. Os nanocristais de ATO foram obtidos por síntese não-aquosa em álcool benzílico [63-65]. Neste tipo de síntese, o álcool age como solvente e também como reagente, fornecendo oxigênio para o sistema. Sendo assim, foram dissolvidas cuidadosamente, sob constante agitação, quantidades controladas de SnCl_4 (cloreto de estanho (IV) - Aldrich, pureza: 99,995%) e de

SbCl_3 (cloreto de antimônio (III) – Aldrich, pureza: 99,99%) em um reator de vidro (SCHOTT DURAN) contendo 40 mL de álcool benzílico anidro (Aldrich, pureza: 99,8%). A concentração dos reagentes foi mantida constante e na ordem de 10^{-3} mol/L, as proporções de SnCl_4 e SbCl_3 foram calculadas a fim de que se possa obter dopagens de 2%, 7%, 10%, 14%, 18% e 25% em mol de Sb no SnO_2 . Desta forma, após a mistura, foi retirado o reator da caixa seca. Em seguida, o mesmo foi aquecido, sob constante agitação, a 150°C por 48 horas em banho de silicone com um termopar tipo-K imerso no mesmo para monitorar a temperatura. Visando a obtenção de uma solução estoque, as nanopartículas de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ foram coletadas por centrifugação e lavadas duas vezes com tetrahidrofurano (THF) (Tedia, pureza: 99%). Finalmente, foi obtida uma dispersão coloidal estável adicionando-se um surfactante não-iônico (oleilamina – Aldrich, pureza: 70%) à solução estoque, a uma razão de aproximadamente duas moléculas de surfactante para cada nanopartícula de ATO. A Figura 3.1 ilustra um esquema geral para síntese não-aquosa.

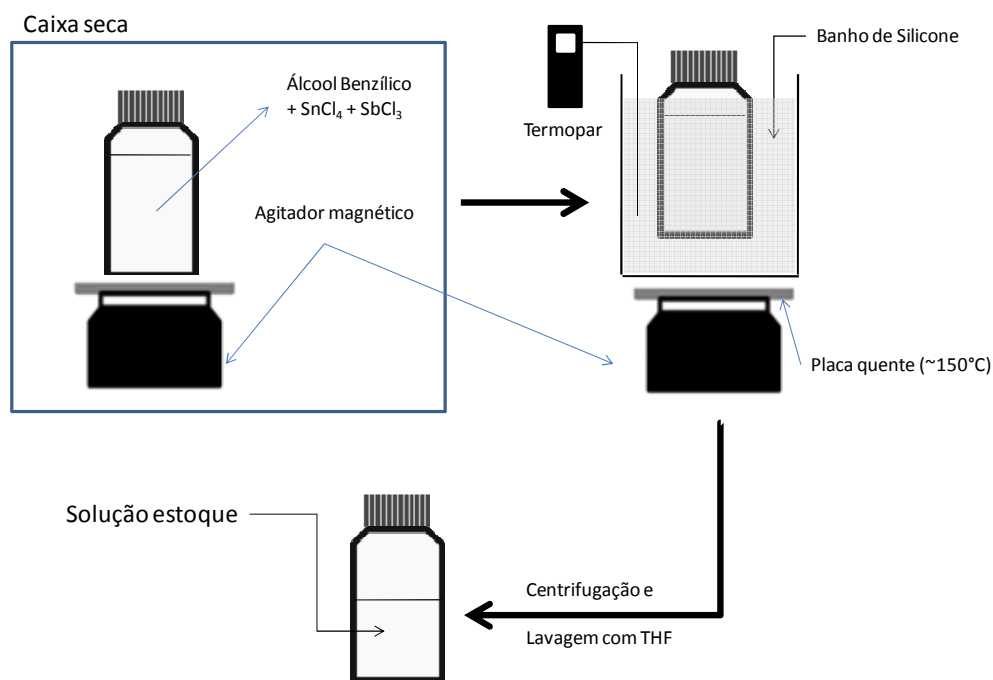


Figura 3.1 Esquema geral para síntese não-aquosa de nanopartículas de ATO.

3.3 Deposição dos filmes finos de SnO₂:Sb

A Figura 3.2 ilustra a proposta de um método de obtenção destes filmes. O método consiste de três etapas: na primeira etapa, tem-se a funcionalização do substrato de quartzo, na segunda tem-se a deposição e finalmente na terceira etapa tem-se o tratamento térmico. Primeiramente, o substrato hidrofílicado foi tratado a $\sim 80^{\circ}\text{C}$ com ácido oleico. Fazendo isto, o substrato que antes era hidrofílico passa a ser hidrofóbico. Em seguida, o substrato funcionalizado foi imerso por 10 minutos em uma dispersão coloidal estável de ATO, a fim de que as nanopartículas interajam com o substrato e se auto-organizem sob o mesmo. O substrato foi então retirado sob velocidade controlada da solução. Esta segunda etapa consiste do método de deposição por “*dip-coating*”. Finalmente, o filme foi tratado termicamente a 500°C por 2h em ar ambiente para remoção de contaminantes orgânicos e para obtenção de um filme fino homogêneo.

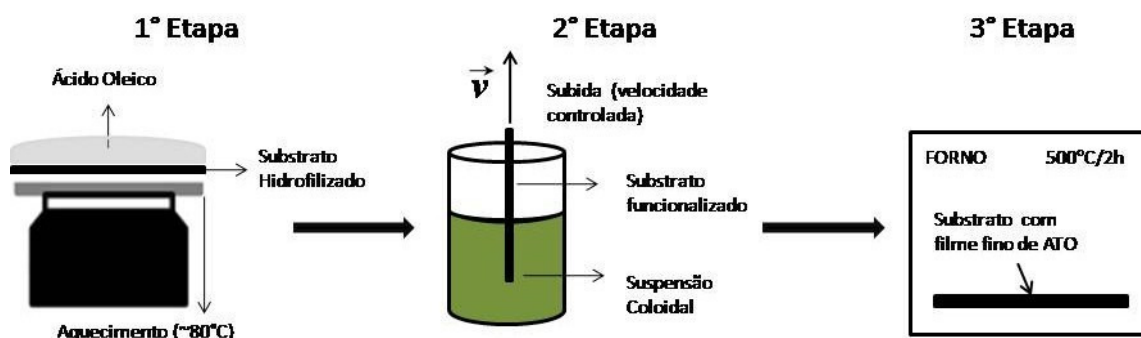


Figura 3.2 Diagrama esquemático da metodologia utilizada para obtenção dos filmes finos de ATO.

3.4 Caracterização das nanopartículas e dos filmes finos de SnO₂:Sb

Existem varias técnicas para caracterizar suspensões coloidais e filmes finos, com relação às sua composição, estrutura, forma e propriedades elétricas. Neste trabalho, foram utilizadas: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), dispersão de energia de raios-X (EDX) e método da sonda quatro pontas e medidas de efeito Hall.

As amostras em pó foram analisadas por DRX no intervalo 2θ de 10 a 110° com passo de varredura de 0.018 e utilizando-se amostras em pó e radiação CuK α (Rigaku D/MAX 2500 PC, com anodo rotatório operando a 150 kV e 40 mA).

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução foram obtidas com equipamento TECNAI F20 operando a 200 kV com sensor de energia dispersiva de raios-X.

O espectro de EDX foi coletado com acumulo de contagem de 20000 na região de interesse (3,2 – 3,8 keV) e quantificado utilizando-se fatores-K Cliff-Lorimer sem absorbância ($k_{Sb-K}=9,421$; $k_{Sn-K}=8,606$). O espectrometro EDX foi calibrado com linha de raios-X Cu K α e um espectro no “escuro” (“*dark spectrum*”) foi usado para correção. A quantificação foi feita pela subtração do padrão de Sn e os picos do espectro coletado de Sb a fim de se minimizar o espectro residual.

O preparo das amostras para HRTEM consistiu da deposição de uma gota de uma dispersão de ATO em filmes de carbono amorfo previamente depositado em grades de cobre.

Um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo (Zeiss Supra 35 FEG-SEM) foi utilizado para caracterizar os filmes finos de ATO obtidos a partir das suspensões coloidais.

As medidas elétricas foram feitas em pastilhas de 13 mm de diâmetro calcinadas a 500 °C por 3h. As pastilhas foram preparadas por prensagem uniaxial a frio de 200mg de nanopartículas em pó (secas por 24h a 60 °C) de ATO sob 4 MPa em um molde rígido.

Os eletrodos metálicos foram microfabricados usando técnicas de litografia (AuNi, 100 nm, espaçados de 1 mm). Medidas de resistividade elétrica foram feitas nas amostras variando-se a temperatura de 77K a 300K (± 0.1 K), utilizando criostato de ciclo fechado de hélio e a aproximadamente 5×10^{-6} Torr de pressão. Além disso, uma fonte digital de corrente e tensão (Keithley 2400) operando em modo quatro sondas foi usada.

3.5 Deposição das Trilhas Metálicas: Técnicas Experimentais de Litografia

Por se tratarem de estruturas com dimensões nanométricas, a produção dos contatos elétricos não pode ser feita manualmente e por isso utiliza-se o processo de litografia óptica.

A Figura 3.3 ilustra um esquema para o processo de litografia utilizado pelo grupo do Prof. Dr. Adenilson Chiquito no NanoLab (Dep. Física). O processo pode ser dividido em oito passos, discriminados a seguir. (1) São espalhadas uniformemente duas gotas de fotoresiste (polímero fotossensível, AZ5214, Hoescht) utilizando-se um “*spin-coater*” e o (2) substrato é seco em uma placa quente com temperatura controlada ($\sim 100^\circ\text{C}$) por 60s, em uma capela de fluxo laminar. Em seguida, (3) a máscara é colocada sobre estes e o conjunto é iluminado por luz ultra-violeta. (4) Os substratos são então mergulhados em uma solução reveladora (Shipley, MF 312) e dessa forma (5) apenas a parte atingida pela luz é retirada da superfície. Neste ponto, a configuração que se obtém é uma imagem negativa da máscara. Vale ressaltar que a solução reveladora não danifica as amostras e tampouco o próprio substrato. (6) Os substratos são levados à evaporadora (EDWARDS) no qual primeiramente é feita a limpeza do substrato já com o processo de litografia executado, pouco antes da evaporação metálica, utilizando plasma de ar atmosférico e então o metal que irá compor o eletrodo é evaporado. O gás utilizado é o próprio ar atmosférico e o plasma é de baixa potência. (7) Os substratos são finalmente colocados em acetona, para a retirada do restante do

fotoreziste (“*lift-off*,”) (8) sobrando apenas uma trilha metálica (contatos elétricos).

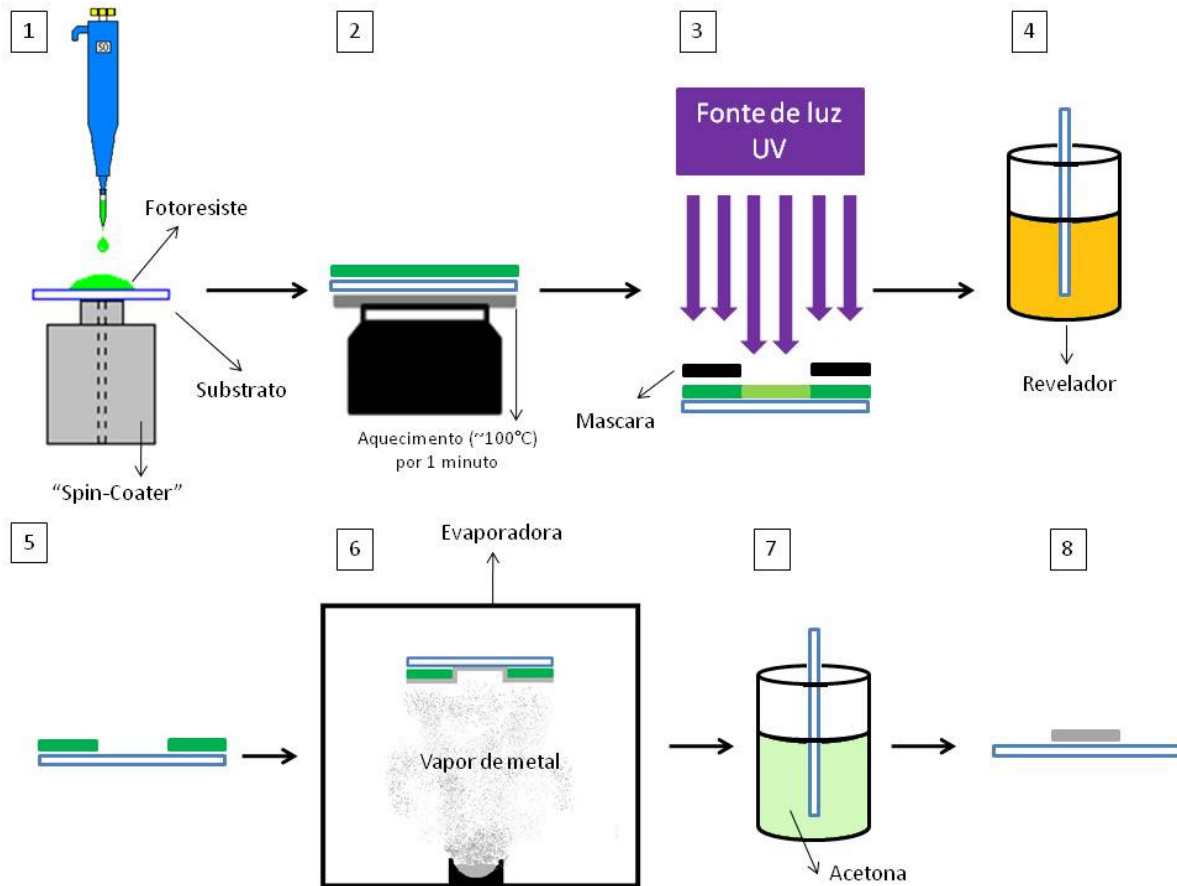


Figura 3.3 Esquema para técnica experimental de litografia.

3.6 Preparação das amostras para caracterização elétrica

Após o processo de litografia, as amostras são preparadas para serem colocadas dentro dos criostatos para caracterização elétrica. A Figura 3.4 mostra um esquema de preparação das amostras. Inicialmente cola-se com tinta condutora de prata (TP) uma lâmina de mica no suporte a fim de se isolar eletricamente o mesmo da amostra, em seguida, cola-se com quantidades moderadas de TP o substrato à mica e um fio fino de ouro nos contatos e na

haste do suporte. Por fim, o conjunto é secado sob ar quente por aproximadamente 30min visando evitar que a tinta ceda durante as medidas.

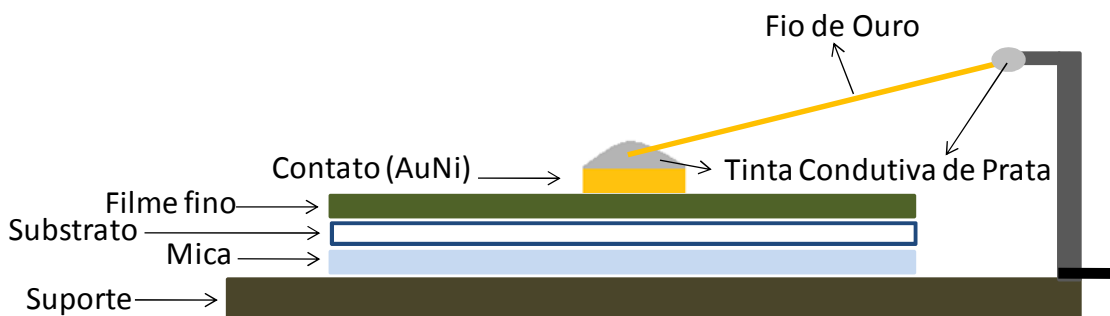


Figura 3.4 Esquema de preparo de amostra.

3.7 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica das amostras baseia-se em técnicas de monitoramento da corrente entre dois pontos como função da tensão aplicada. Como todos os experimentos necessitam de detecção de baixos sinais e possivelmente em várias frequências, um amplificador “*lock-in*” e uma fonte de corrente/voltagem tornam-se essenciais. Basicamente, o amplificador “*lock-in*” fornece uma voltagem baixa fixa em baixa frequência (~ 10 Hz) que é aplicada à amostra em série com um resistor de precisão (R). Este resistor tem a finalidade de manter uma corrente constante na amostra, pois $R \gg R_{amostra}$. A voltagem diferencial é aplicada na entrada do “*lock-in*”, com uma alta taxa de rejeição de ruídos. Para medidas com variação de temperatura, a amostra é então colocada em um criostato operando com um ciclo fechado de hélio com $T_{min} \sim 8K$ (Janis Research, EUA) que é controlada com o controlador de temperatura (LS331S, Lake-Shore, EUA). Toda a aquisição de dados experimentais no laboratório está informatizada e é possível obter diretamente valores de resistividade em função da temperatura.

A Figura 3.5 mostra uma representação de como se fez a montagem do sistema para medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Observe que a Figura 3.5 é muito semelhante à Figura 2.7. Utilizando-se métodos de litografia ótica, depositaram-se sobre os filmes e as pastilhas eletrodos de AuNi de 1mm espaçados de 1mm na configuração do método da sonda quatro pontas. Desta forma, pode-se estudar a dependência da resistividade com a temperatura.

Neste sentido, a fim de se estudar a variação da densidade de portadores e a mobilidade em função da concentração de Sb nos filmes finos, fizeram-se medidas de efeito Hall a temperatura ambiente seguindo configuração representada na Figura 3.6. Depositaram-se os eletrodos de AuNi utilizando-se os métodos de litografia ótica.

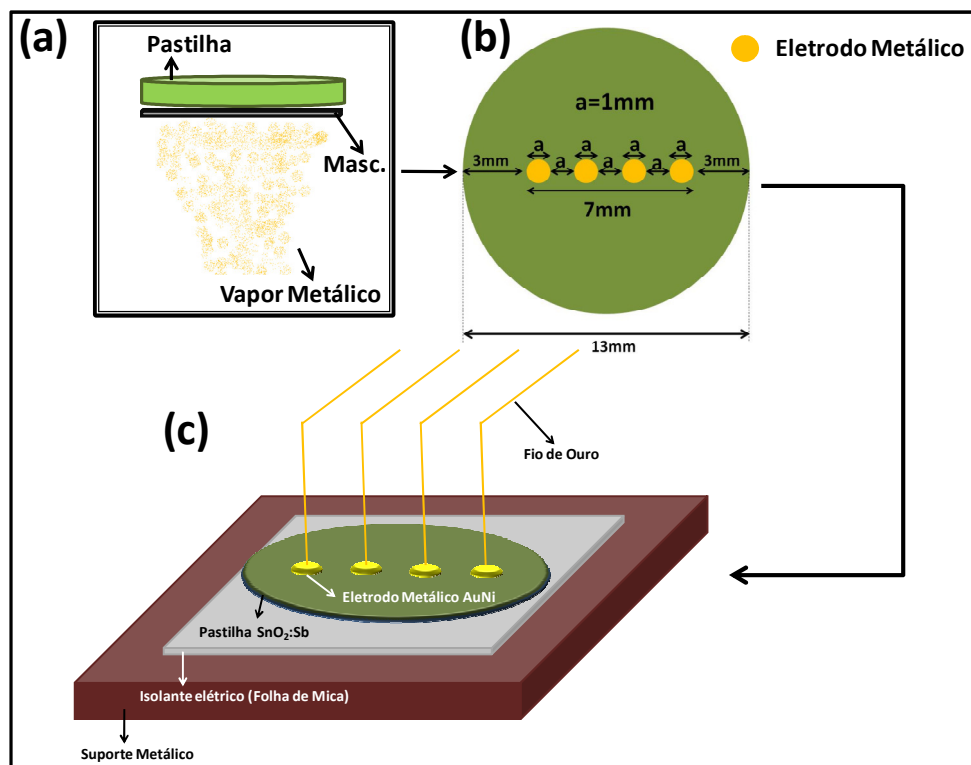


Figura 3.5 Processo de preparo dos eletrodos e configuração das sondas. (a) evaporação, (b) espaçamento dos eletrodos e diâmetro dos mesmos e (c) sistema pronto para execução das medidas.

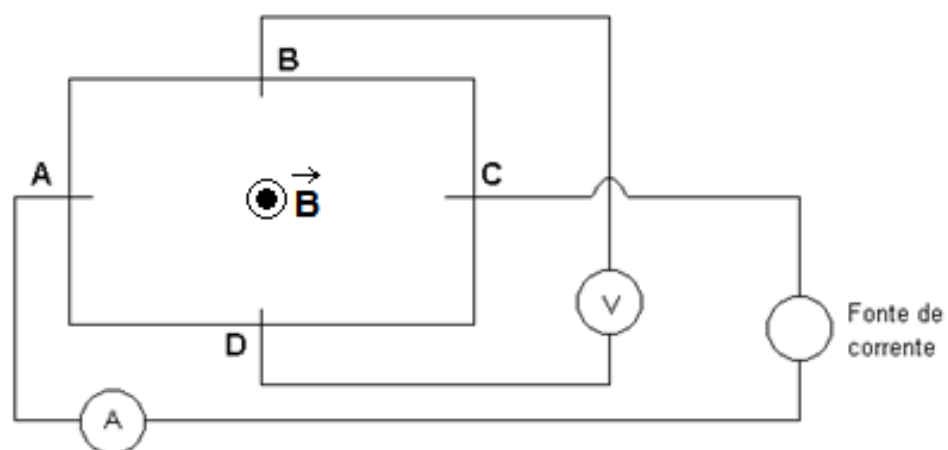


Figura 3.6 Configuração dos eletrodos para medidas de efeito Hall.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese das Nanopartículas

Os estudos acerca da obtenção das nanopartículas de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ e de uma suspensão coloidal estável a partir das mesmas foi realizado em parceria com Rafael Oliveira da Silva, então candidato ao título de Mestre em Química pelo Programa de Pós-Graduação da UFSCar e maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [66, 67]. Desta forma, o presente trabalho foca na metodologia de obtenção dos filmes finos a partir das suspensões coloidais assim como na investigação das propriedades elétricas dos mesmos.

As análises de difração de raios-X dos nanocristais de dióxido de estanho puro e dopado com diferentes concentrações de antimônio podem ser observadas na Figura 4.1. Os padrões de difração das amostras correspondem à estrutura cassiterita do SnO_2 (PDF No. 41-1445). Além disso, o aumento da quantidade de antimônio não induziu a formação de outras fases cristalinas, indicando que uma solução sólida foi formada, como mostra a Figura 4.2. O tamanho médio dos cristalitos, calculados a partir dos picos (110) e (101) usando a equação de Debye-Scherrer, mostrou dimensões de aproximadamente 7 e 4 nm, respectivamente, sugerindo a presença de cristais alongados (Tabela 4.1). Observando-se a Tabela 4.1, pode-se notar que o aumento da concentração de Sb causou o alargamento dos picos correspondentes a estrutura cassiterita, indicando a diminuição do tamanho do domínio cristalino. Ademais, utilizando-se a metodologia descrita em Materiais e Métodos, combinando apenas cloreto de antimônio (III) e álcool benzílico, obteve-se como produto o oxicloreto de antimônio (III) ($\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$), ilustrado na Figura 4.1(h). O padrão DRX das pastilhas sinterizadas não apresentaram mudanças em termos de segregação de fase e deslocamento dos picos. Entretanto, observou-se a ocorrência de crescimento dos cristais de aproximadamente 20%, o tamanho médio dos cristais calculados a partir do pico (110) cresceu de 5,2 nm para 6,5 nm, por exemplo.

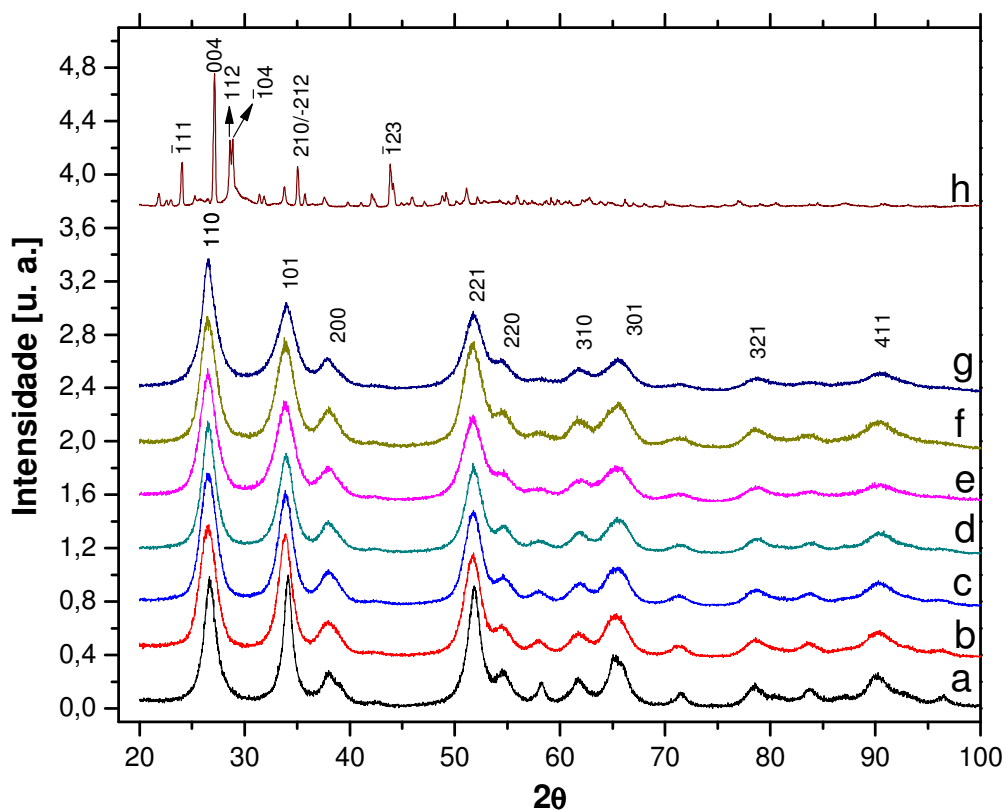


Figura 4.1: Análises de DRX de (a) SnO_2 , (b) $\text{SnO}_2:1\%\text{Sb}$, (c) $\text{SnO}_2:5,2\%\text{Sb}$, (d) $\text{SnO}_2:8,8\%\text{Sb}$, (e) $\text{SnO}_2:10\%\text{Sb}$, (f) $\text{SnO}_2:14\%\text{Sb}$, (g) $\text{SnO}_2:18\%\text{Sb}$ e (h) $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

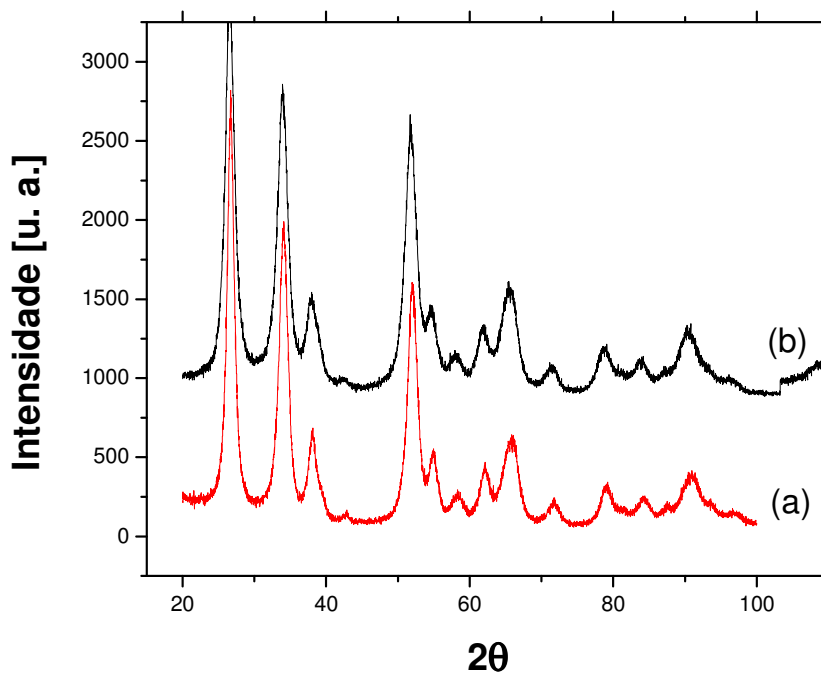


Figura 4.2. Padrão de difração das pastilhas de ATO depois da sinterização (a) e antes da sinterização (b).

Tabela 4.1 Tamanho aparente dos cristais calculados pela equação de Debye-Scherrer.

%mol Sb	(110)	(101)
0	5,3 nm	7,5 nm
1	4,3 nm	5,4 nm
5.2	4,5 nm	5,2 nm
8.8	5,2 nm	4,9 nm
10	4,4 nm	4,0 nm
14	4,5 nm	4,1 nm
18	4,7 nm	4,1 nm

Stroppa usou a combinação de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) e cálculos de energia superficial *ab initio* para investigar os mecanismos de crescimento de cristais, sua dependência com relação à forma das nanopartículas de ATO e a distribuição dos elementos dopantes [68]. Essa metodologia permite uma medida quantitativa indireta da distribuição espacial do dopante. O autor reportou que o efeito observado na Tabela 4.1 é explicado pela redução da energia superficial da partícula devido à substituição de íons superficiais por íons de dopantes. Assim, eles sugerem que a adição de Sb modifica a energia superficial do SnO₂, provocando mudanças na forma do cristal. A energia superficial para diferentes planos cristalinos expostos é altamente dependente da concentração de Sb, levando a uma dependência do formato do nanocristal a quantidade de dopante utilizada. Além disso, segregação preferencial para diferentes planos cristalinos expostos podem ser inferidas através das modificações do formato do cristal como função da concentração de dopante, especialmente em sistemas altamente dopados.

A Figura 4.3 mostra análises de HRTEM, sendo que as mesmas estão de acordo com os resultados observados nos padrões DRX. Analisando-se as imagens, pode-se notar a ocorrência de mecanismo de crescimento por

coalescência orientada durante a síntese, o qual é um processo estatístico relacionado à taxa de colisão entre os nanocristais em suspensão e a redução de energia superficial direcionada pela minimização de facetas altamente energéticas [69-72]. A maioria dos cristais mostra franjas da rede, indicando sua alta cristalinidade. A Figura 4.3(a) ilustra imagens de HRTEM das nanopartículas de ATO, sugerindo sistema coloidal monodisperso e a Figura 4.3(d) o histograma com as contagens dos tamanhos das partículas confirmando tal fato. A composição química dos nanocristais de ATO foi analisada por energia dispersiva de raios-X (EDX). A Figura 4.3(b) indica que a composição real está abaixo da composição utilizada na etapa de síntese. A diferença na quantidade de Sb foi provavelmente devido à formação de $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, que pode ser parcialmente solúvel em álcool benzílico ou no solvente orgânico utilizado para lavar os nanocristais de ATO no processo de centrifugação.

A Figura 4.4 ilustra análises de microscopia eletrônica de varredura das pastilhas de ATO 8,8%molSb antes [Figura 4.4(a)] da sinterização e após [Figura 4.4(b)] a sinterização. Assim, pode-se notar que praticamente não houve alteração da microestrutura.

Para se obter uma suspensão coloidal estável, realizou-se um estudo de re-dispersão da solução estoque de ATO [66]. Nesse estudo, utilizaram-se como solventes orgânicos o THF e o clorofórmio (CHCl_3), além de oleilamina e ácido oleico como surfactantes não-iônicos. Os solventes puros não foram capazes de dispersar de forma satisfatória as nanopartículas de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, além disso, a adição de ácido oléico não promoveu mudanças nesse sistema. Entretanto, adicionando-se oleilamina, foi possível obter uma suspensão coloidal estável tanto em THF como em CHCl_3 . A Figura 4.5 ilustra os resultados obtidos para a re-dispersão em THF e CHCl_3 sem e com adição de surfactante. Uma dispersão estável é necessária para a obtenção de filme finos homogêneos, além da possibilidade de controle de espessura e reprodutibilidade.

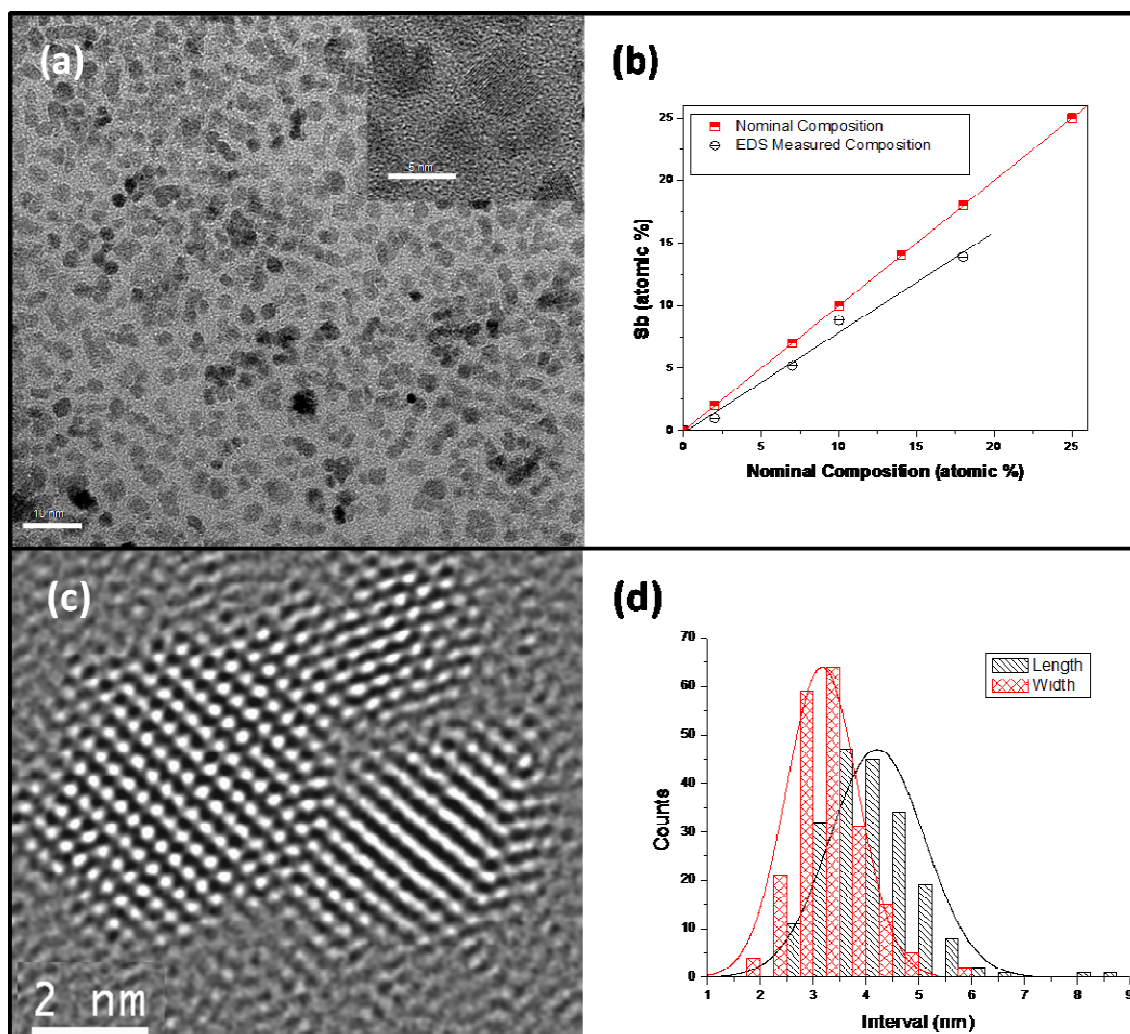


Figura 4.3 Imagens de microscopia (a) HRTEM de nanopartículas de $\text{SnO}_2:8.8\%\text{Sb}$, (b) análises de EDX, (c) detalhe da ocorrência de coalescência orientada e (d) distribuição de tamanho.

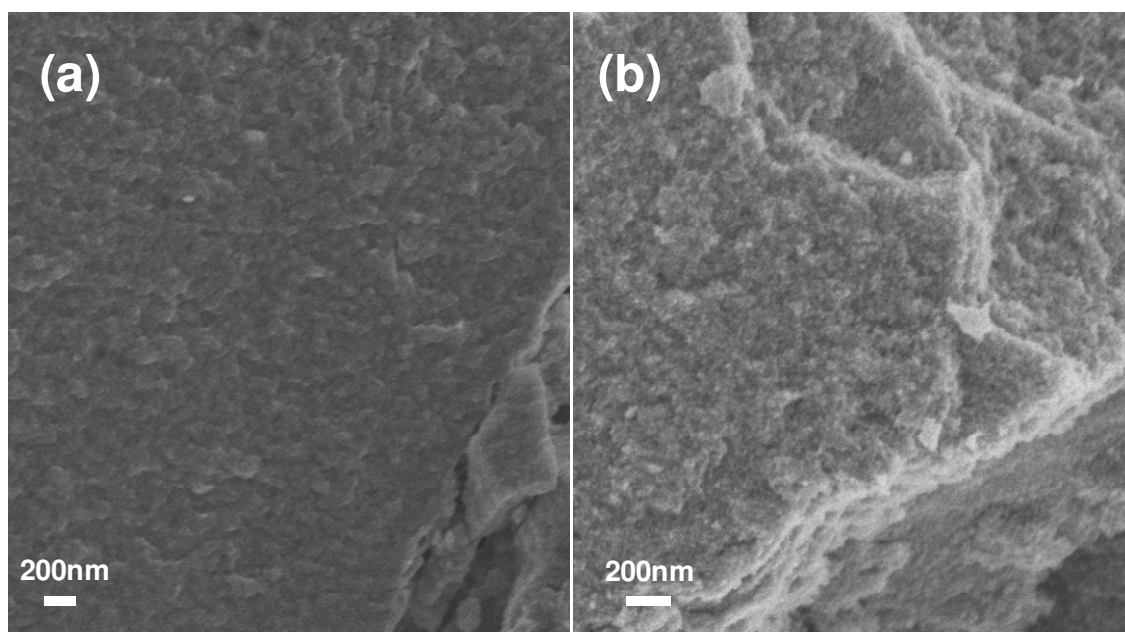


Figura 4.4 Micrografia FEG-SEM da pastilha de ATO 8,8%molSb (a) antes e (b) depois do tratamento térmico.

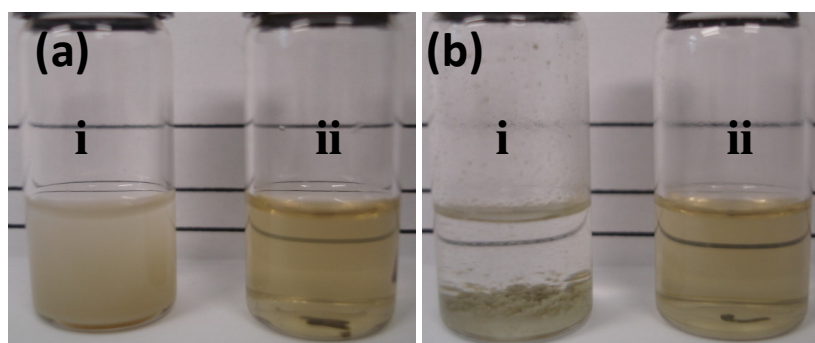


Figura 4.5 Nanocristais de ATO em (a) THF e (b) CHCl_3 . i - sem oleilamina, ii - com oleilamina.

4.2 Deposição dos Filmes Finos

Para avaliar o sucesso da etapa 1 [Figura 3.2], fez-se um teste visual de molhabilidade (que é a tendência de um líquido espalhar-se sobre uma superfície e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície) do substrato tratado com ácido oléico. Para tal, gotejou-se uma micro-gota de água sob a superfície do mesmo. A Figura 4.6 ilustra o resultado desse teste.

Nota-se que no substrato não tratado [hidrofílico – Figura 4.6(b)] o ângulo de contato com a superfície foi menor que o substrato tratado [hidrofóbico – Figura 4.6(a)]. Uma vez provado o sucesso da etapa 1, segue-se para etapa 2.

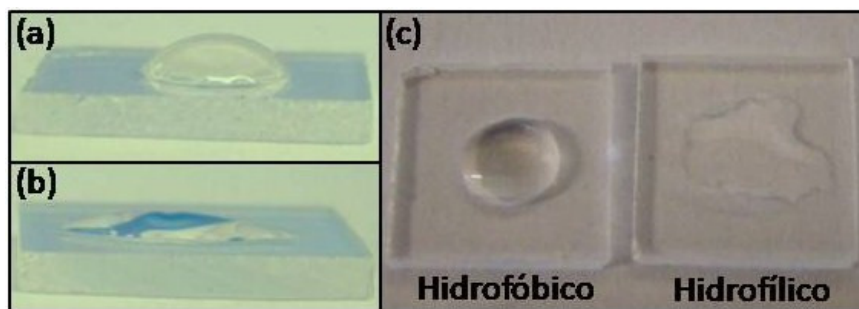


Figura 4.6 (a) Superfície hidrofóbica, (b) superfície hidrofílica e (c) visão geral.

A Figura 4.7 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) de um filme fino obtido segundo a metodologia utilizada neste trabalho, onde o mesmo foi tratado termicamente a 500°C por 2h. Nota-se que o filme não apresenta trincas e que a deposição ocorreu de forma homogênea. Pode-se observar o recobrimento de uma grande área, sem ocorrência de trincas. No detalhe da Figura 4.7(b), observa-se a presença dos nanocristais de ATO depositados.

Neste contexto, é importante ressaltar que a principal estratégia deste método é fazer com que a parte hidrofóbica do substrato, i. e., a parte apolar da molécula de ácido oléico, interaja com a parte hidrofóbica da nanopartícula, i. e., com a cauda da molécula de oleilamina.

A Figura 4.8 ilustra micrografias do corte transversal dos filmes finos de ATO 10%mol obtidos por FEG-SEM utilizando um microscópio Zeiss Supra 35.

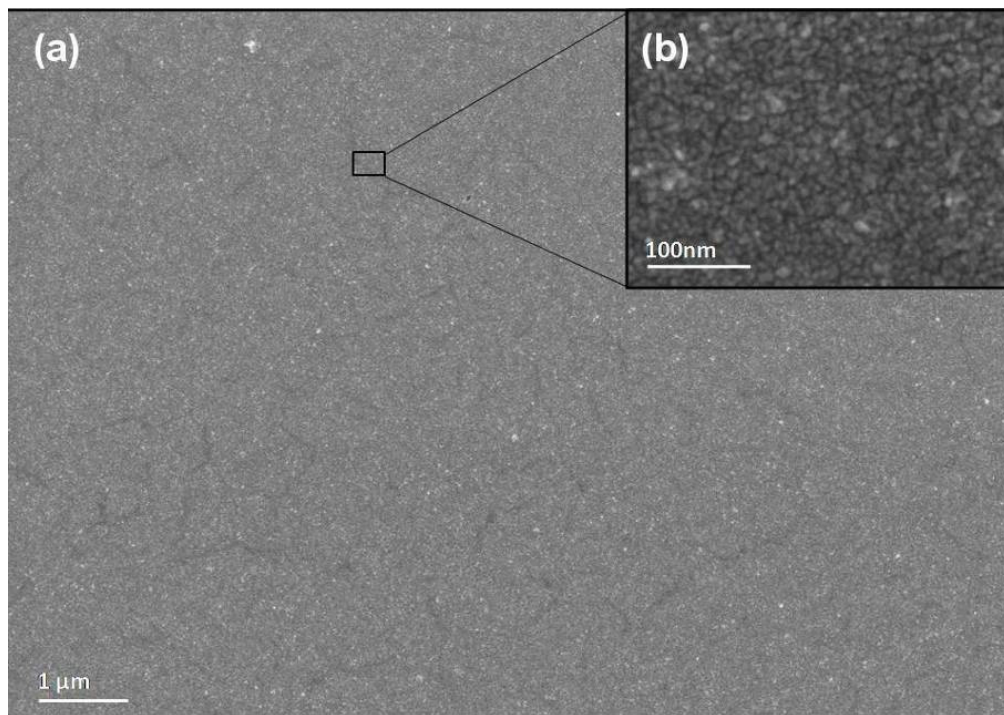


Figura 4.7 Imagem de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM). (a) Com 30 mil vezes de aumento e (b) com 350 mil vezes de aumento da superfície de um filme fino de ATO 10%molSb.

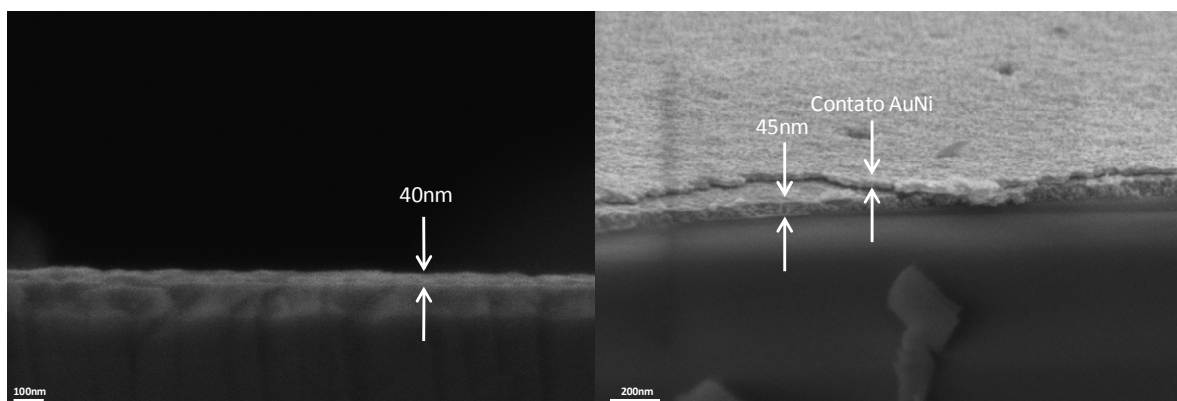


Figura 4.8 Corte transversal de filmes finos de ATO 10%molSb.

4.3 Caracterização Elétrica

4.3.1 Pastilhas de ATO

Para estudo das propriedades elétricas das pastilhas de ATO, foram realizadas medidas de resistividade específica em função da temperatura ($\rho(T)$) e resistência elétrica a temperatura ambiente em pastilhas prensadas a partir do pó de nanopartículas seco com diferentes concentrações de Sb.

A Figura 4.9 ilustra a dependência da razão molar Sn/Sb com a resistividade (ρ) à temperatura ambiente. O dióxido de estanho puro tem uma resistividade elétrica significativamente alta, da ordem de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Entretanto, a resistividade do SnO_2 decresce consideravelmente com o aumento da concentração de Sb, sendo que na amostra contendo 8,8%mol de Sb observou-se um valor mais baixo ($4,0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$). Ademais, a resistividade começa a aumentar quando a quantidade de Sb é superior a 8,8%mol. A literatura indica que a explicação mais aceita para esse efeito é a competição de dois estados de oxidação do antimônio, i.e., Sb^{3+} e Sb^{5+} [11-22]. Segundo Terrier, Sb^{5+} predomina a baixos níveis de dopagem, provocando o decréscimo da resistividade [73]. Com o aumento da quantidade de Sb, o íon Sb^{3+} é formado e sua porcentagem vai se tornando mais e mais importante. A um dado valor, um fenômeno de compensação entre os tipos de condução (tipo-n para o dopante Sb^{5+} e tipo-p para o dopante Sb^{3+}) deve ocorrer, resultando em uma redução considerável da resistividade. Outra possibilidade seria uma redução da resistividade devido ao aumento da desordem da rede cristalina quando a porcentagem de dopante excede $\sim 8,8 \text{mol}\% \text{Sb}$ [19]. Os valores mais baixos reportados foram obtidos quando a concentração de Sb (%mol) está entre 1-10%. A estes níveis de dopagem, um semiconductor degenerado apresentando propriedades metálicas é formado [11,74,75]. A Figura 4.10 ilustra a variação da voltagem medida, U, como função da corrente aplicada, I, à temperatura ambiente. A curva indica claramente comportamento linear e mostra que U é diretamente proporcional a I, indicando que o contato metálico é ôhmico. O detalhe da Figura 4.10 mostra comportamento de uma pastilha de dióxido de estanho puro.

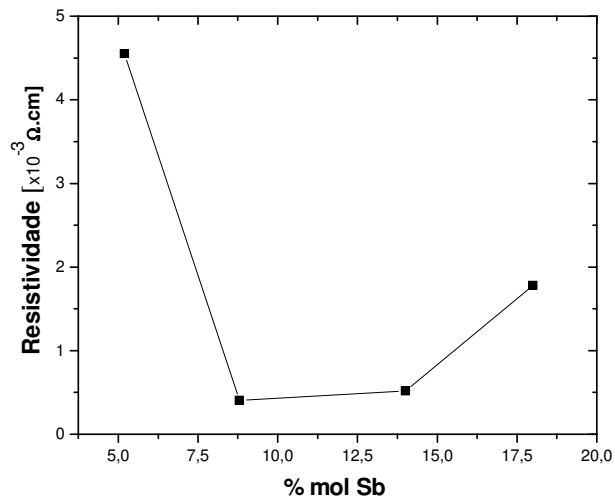


Figura 4.9 Valores de resistividade elétrica em função da concentração de Sb à temperatura ambiente.

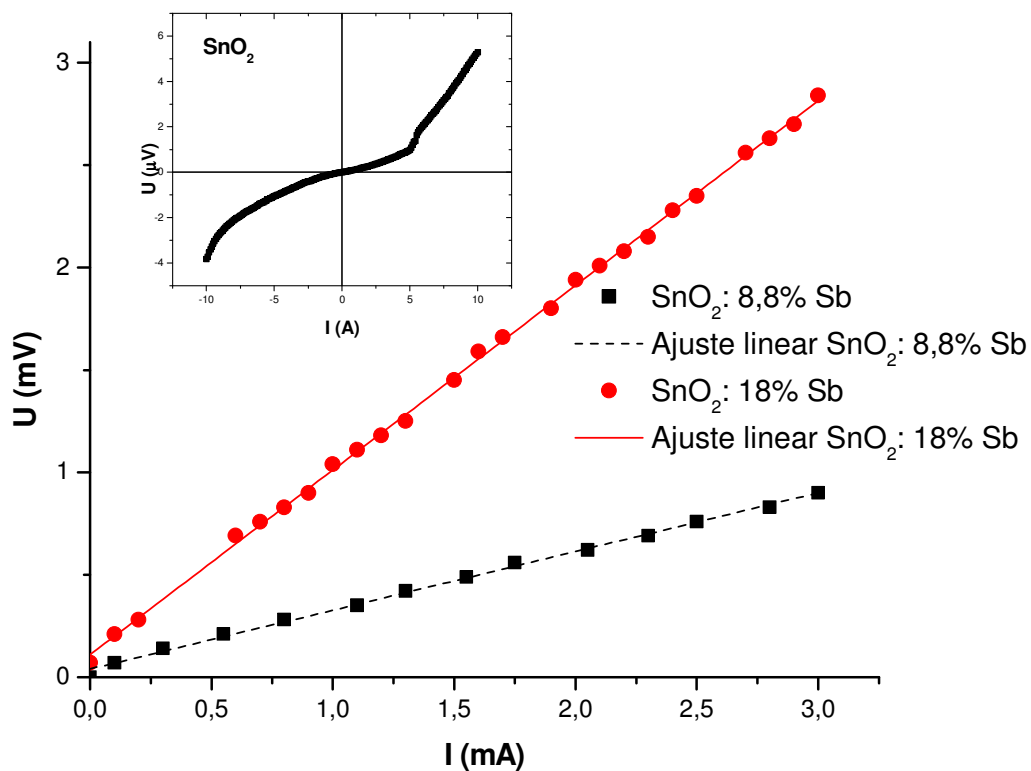


Figura 4.10 Valores de resistividade a temperatura ambiente: (a) pastilha de SnO₂:8,8%mol Sb e (b) pastilha de SnO₂:18%mol Sb. O detalhe mostra medidas da pastilha de SnO₂ puro.

A Figura 4.11 mostra as valores de $\log[\rho(T)]$ em função de T^{-1} . As curvas na Figura 4.11(a) mostram claramente um aumento nos valores de $\log[\rho(T)]$ com o decréscimo da temperatura nas amostras contendo 5,2%, 14% e 18% de antimônio, sugerindo um comportamento típico de materiais semicondutores, além disso, a amostra contendo 8,8%mol Sb mostrou o menor valor de resistividade a temperatura ambiente. Em contrapartida, uma análise da curva contendo 8,8%mol Sb [Figura 4.11(c)] sugere uma transição semicondutor-metal a $\sim \rho(100K)$.

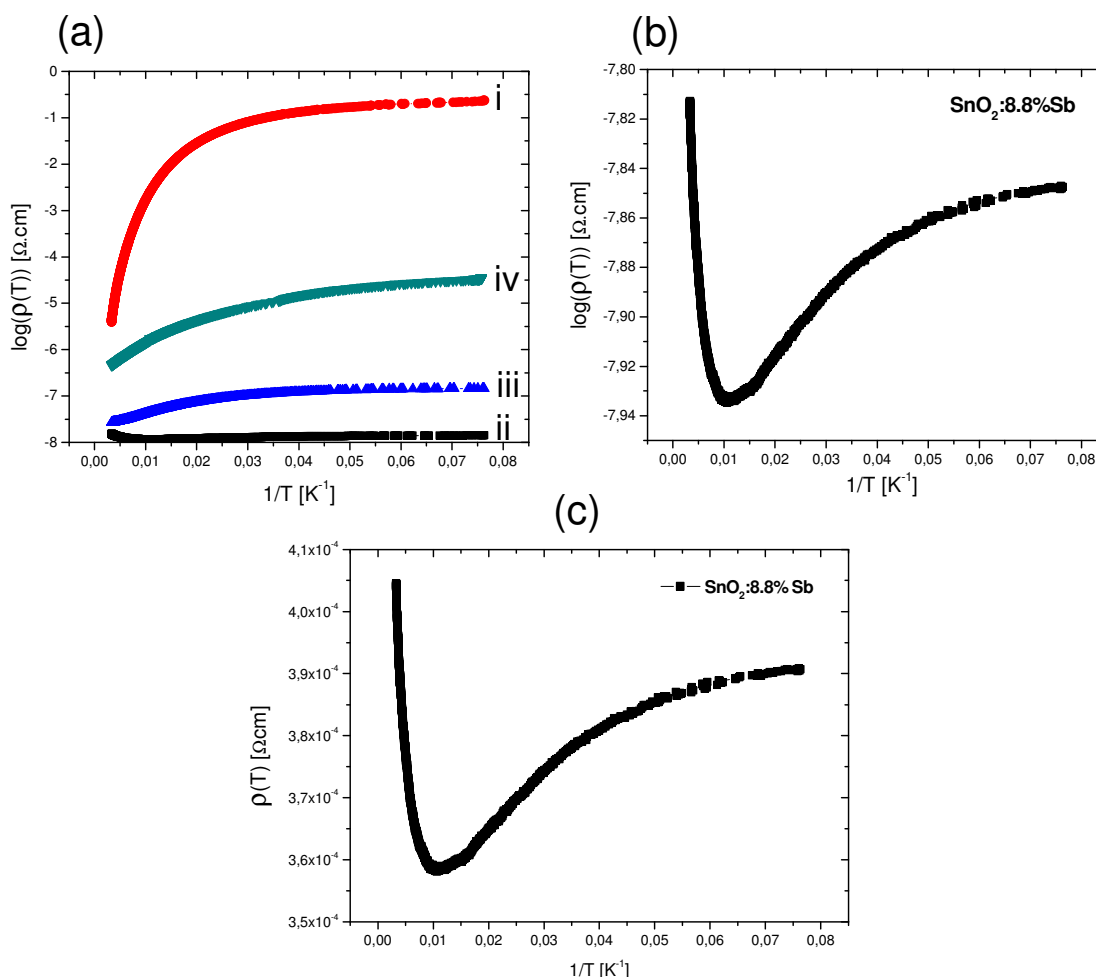


Figura 4.11 Valores do logaritmo da resistividade em função da temperatura (pastilha): (a) i- 5,2%mol Sb, ii- 8,8%mol Sb, iii- 14%mol Sb e iv- 18%mol Sb, (b) detalhes de ii- 8,8%mol Sb. (c) Resistividade em função da temperatura.

Com relação ao mecanismo de transporte, alguns pesquisadores têm proposto que a resistividade em semicondutores dopados pode ser descrita por uma forma generalizada do modelo “*hopping*” termicamente ativado [14,20,56]. Nesse modelo, a resistividade elétrica é dada por $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^\beta]$, sendo ρ_0 um fator pré-exponencial, Δ a energia de ativação k_B a constante de Boltzmann e β é determinado pela forma da dependência da energia com a distribuição de impurezas (DOI). Para VRH, $\beta=1/4$, enquanto que para um “*gap*” Coulombico parabólico, $\beta=1/2$ e $\beta=1$ descreve mecanismo de Arrhenius [20].

Segundo Michel, a altas temperaturas, resistividade intrínseca resulta da ativação térmica dos portadores de carga sobre a banda “*gap*” e a energia de ativação está relacionada a energia do “*gap*” E_G : $\Delta \approx E_G/2$ [56]. Quando a temperatura diminui, o mecanismo de resistividade das impurezas predomina, sendo que os portadores de carga na banda são alimentados pela ativação térmica das impurezas (doadores ou aceitadores). Assim, Δ neste mecanismo de transporte está relacionado à energia dos níveis eletrônicos das impurezas com relação à banda (banda de condução para doadores e banda de valência para aceitadores), mesmo à baixas temperaturas o mecanismo de transporte “*hopping*” aparece pelo salto dos portadores de carga entre as impurezas. Neste último caso, a energia de ativação é normalmente determinada pelo tamanho da distribuição de energia dos portadores de carga nas impurezas. A temperaturas extremamente baixas, a condução elétrica é dada pelo mecanismo “*hopping*” de alcance variável (VRH). Neste regime de transporte, a lei de Arrhenius para $\rho(T)$ não é mais válida.

Neste contexto, três gráficos foram feitos para cada amostra: (a) $\log(\rho)$ em função de T^{-1} [K^{-1}], (b) $\log(\rho)$ em função de $T^{-1/2}$ [$K^{-1/2}$] e (c) $\log(\rho)$ em função de $T^{-1/4}$ [$K^{-1/4}$]. A Figura 4.11 ilustra as curvas na situação (a), a Figura 4.12 ilustra as curvas na situação (b) e a Figura 4.13 ilustra as curvas na situação (c).

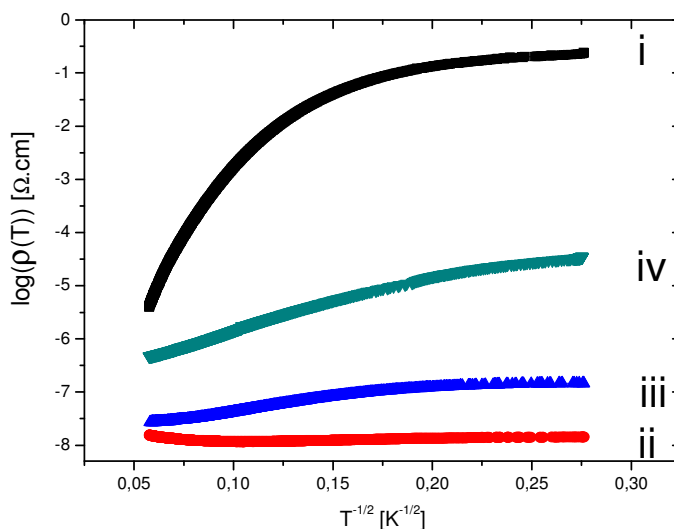


Figura 4.12 Valores do logaritmo da resistividade em função da temperatura ($T^{-1/2}$). i- 5.2%mol Sb, ii- 8.8%mol Sb, iii- 14%mol Sb e iv- 18%mol Sb,

Um bom ajuste dos dados para os mecanismos apresentados até o momento foi obtido apenas para a curva da situação (c) com a amostra $\text{SnO}_2:18\%\text{molSb}$. Para avaliar melhor o problema, o sistema foi dividido em três grupos de concentrações de Sb. (1) Concentração de Sb abaixo de 8,8%mol, (2) concentração de Sb de aproximadamente 8,8%mol e (3) concentração de Sb acima de 8,8%mol.

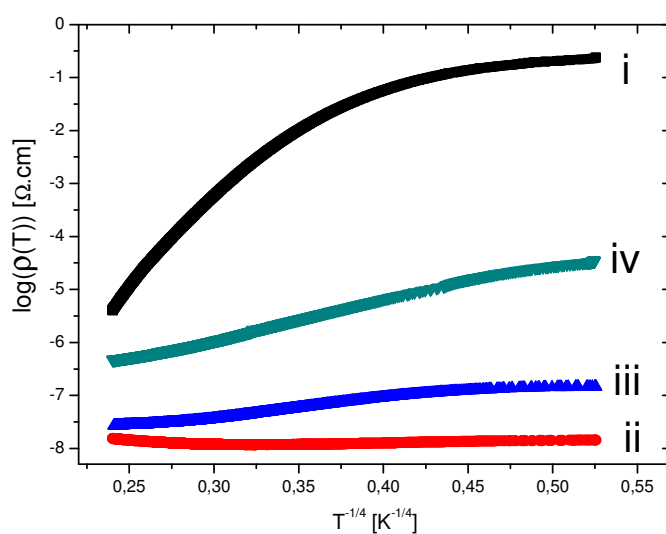


Figura 4.13 Valores do logaritmo da resistividade em função da temperatura ($T^{-1/4}$). i- 5.2%mol Sb, ii- 8.8%mol Sb, iii- 14%mol Sb e iv- 18%mol Sb

No grupo (1), a formação de um nível doador próximo a banda de condução do SnO₂ levou a uma diminuição da resistividade e observou-se um comportamento semicondutor. No grupo (2), a curva sugere uma transição semicondutor-metal, o tema não será abordado, pois o mesmo não é objetivo deste trabalho. Finalmente, no grupo (3), o aumento do teor de Sb causou a diminuição do tamanho das partículas e aumentou a desordem da rede cristalina. Os dados sugerem que o Sb⁵⁺ formou um nível doador próximo a banda de condução do SnO₂, enquanto que o Sb³⁺ formou um nível aceitador próximo a banda de valência de SnO₂, levando a uma eventual efeito de compensação, que reduziu a resistividade, quando comparado ao grupo (2), e deu origem a um comportamento semicondutor típico.

Nos últimos 30 anos, vários grupos de pesquisa têm publicado trabalhos que descrevem diferentes métodos para produção de filmes de ATO e/ou de nanopartículas e sua resistividade correspondente [11-22]. A Tabela 4.2 resume os resultados destes trabalhos e mostra que ρ é limitada entre 10⁻² e 10⁻⁵ Ωcm. Müller demonstrou a síntese de nanopartículas de ATO através de um processo sol-gel não aquoso e medidas de sua resistividade à temperatura ambiente, mas o autor utilizou como precursor o acetato de antimônio (III) como fonte de Sb [21]. Deve-se notar que, neste trabalho, os precursores utilizados são cloretos, e os mesmos alteram significativamente as propriedades das nanopartículas, principalmente suas propriedades superficiais. Além disso, as amostras apresentaram ρ 10 vezes menor do que o referido estudo.

Tabela 4.2 Comparação de resultados para o SnO₂:Sb.

Ref.	%Sb	Amostr a	Método de deposição	Tratamento Térmico (°C)	Resistividad e (Ω.cm)
11	1,4m/o	Filme	"Spray Pyrolysis"	540	2,0x10 ⁻³
12	1,5mol%	Filme	"Chemical Spray Desposition"	600	7,9x10 ⁻⁴
13	5%mol	Filme	"Chemical Vapor Deposition"	500	~7x10 ⁻³
14	10%mol	Filme	"Sol-Gel Dip-Coating"	500	4,5x10 ⁻³
15	1%wt	Filme	"Spray Pyrolysis"	520	0,4x10 ⁻⁴
16	2,9%mol	Filme	"Hydrolysis Depositon"	500	1,0x10 ⁻³
17	0,6%wt	Filme	"Spray Pyrolysis"	350	7,0x10 ⁻⁴
18	2%wt	Filme	"Spray Pyrolysis"	400	2,9x10 ⁻⁴
19	5%mol	Filme	"Spark Plasma Sintering"	850	2,2x10 ⁻⁴
20	7%mol	Filme	"Polymeric Precursor"	650	6,5x10 ⁻³
21	4%mol	Pastilha	"Benzyl Alcohol"	500	5,0x10 ^{-3*}
22	15%mol	Filme	"Organic Template"	650	3,4x10 ⁻²
Este	8,8%mol	Pastilha	"Benzyl Alcohol"	500	4,0x10⁻⁴

σ = condutividade

*1/σ

4.3.2 Filmes finos de ATO

Giraldi investigou a influência das propriedades morfológicas sobre o transporte e as propriedades de detecção de gases dos filmes finos de ATO depositados pela técnica dos precursores poliméricos [20]. Foi demonstrado que a resistividade elétrica varia de acordo com a espessura do filme e que a mesma é inversamente proporcional à espessura do filme, ou seja, filmes mais espessos têm menores valores de resistividade elétrica.

A micrografia FEG-SEM, ilustrada na Figura 4.8, mostra a secção transversal de filmes finos obtidos a partir de suspensões coloidais estáveis [Figura 4.5 (a)], sendo que a mesma indica que os filmes tem uma espessura de aproximadamente 45 nm e que foi possível obter um recobrimento homogêneo e uniforme. Neste contexto, os resultados obtidos com esses filmes ultrafinos apontam o potencial promissor para a aplicação das nanopartículas de ATO sintetizadas em meio orgânico.

A Figura 4.14 ilustra curvas de resistividade em função da temperatura para um filme de 71 nm e outro de 45 nm de espessura, ambos com 8,8%molSb. Nota-se que os filmes apresentam comportamento típico de

materiais semicondutores, ou seja, a resistividade diminui com o aumento da temperatura. Os valores de ρ obtidos a temperatura ambiente foram $1,85 \times 10^{-3}$ e $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente. Pode-se observar que houve uma alteração significativa na resistividade elétrica com o aumento da espessura, esse aumento de espessura foi possível apenas aumentando-se a velocidade de retirada do substrato da suspensão coloidal de nanopartículas. Acerca do resultado de ρ para o filme de 45 nm, vale ressaltar que a maioria dos trabalhos reportados até o momento não apresentam qualquer resultado de caracterização elétrica para um filme desta espessura. Giraldi reportou que para filmes finos obtidos a partir de suspensões coloidais de ATO em meio aquoso só foi possível obter sinal elétrico para filmes com espessura acima de 71 nm, o que confirma a potencialidade da metodologia utilizada neste trabalho para uso dos nanocristais como blocos de construção para dispositivos avançados [20]. Além disso, o autor sugerem que a diminuição da resistividade com o aumento da espessura está relacionada ao espalhamento dos portadores de carga na superfície dos filmes.

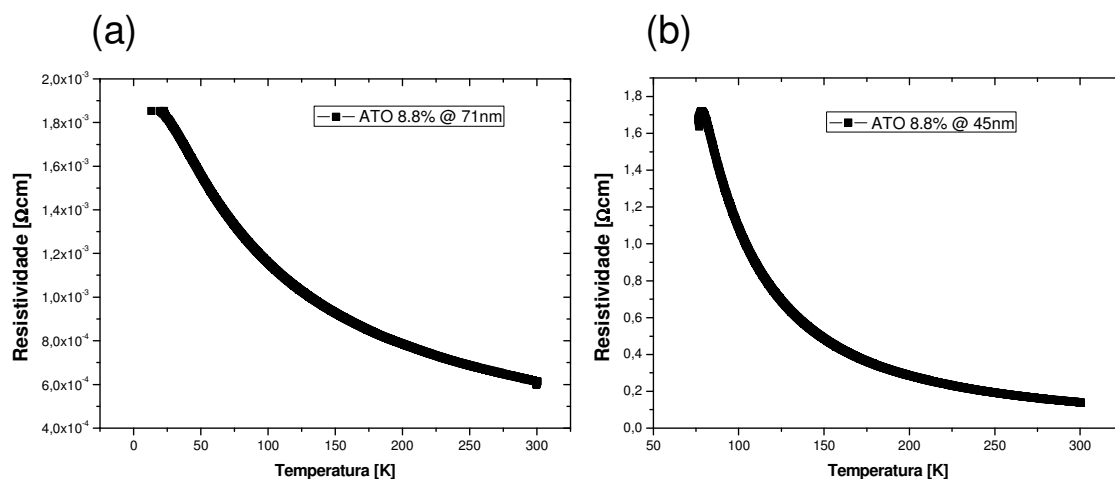


Figura 4.14 Curva de resistividade em função da temperatura para filmes com 8.8% mol Sb, (a) filme de 71 nm e (b) 45 nm de espessura.

A fim de entender os mecanismos de transporte de carga presentes nos filmes nanoestruturados obtidos pela metodologia apresentada na seção 3, utilizou-se o mesmo procedimento de análise das pastilhas, ou seja, foram feitos gráficos da seguinte maneira: Figura 4.15(a) $\log(\rho)$ em função de T^{-1} [K^{-1}],

Figura 4.15(b) $\log(\rho)$ em função de $T^{1/2}$ [$K^{-1/2}$] e Figura 4.15(c) $\log(\rho)$ em função de $T^{1/4}$ [$K^{-1/4}$]. Desta forma, observando-se as curvas pode-se notar que não foi possível obter um bom ajuste com relação aos mecanismos propostos na literatura e que os filmes apresentam o mesmo comportamento das pastilhas.

Com relação à mobilidade μ e densidade de portadores n , a Figura 4.16 mostra os dados em função da concentração de antimônio nas nanopartículas. A dependência de n com a concentração de Sb exibe um máximo em $\sim 5,2\%$ mol Sb, o qual é atribuído a formação de um nível doador próximo a BC, para concentrações acima de $\sim 5,2\%$ mol Sb, n diminui por causa da desordem e provoca o aumento da energia de ativação efetiva do doador [21]. A mobilidade do portador é afetada pela variação da concentração de dopante atingindo as melhores condições com $\sim 8,8\%$ molSb, sendo que nesta foi observado o menor valor de resistividade. Segundo Shanti, a desordem aumenta à medida que se aumenta a concentração de antimônio, o que contribui para aumentar os efeitos do espalhamento do contorno de grão e de impureza ionizada [11]. Sendo assim, a curva mostraria um comportamento decrescente em função do teor de Sb. Contudo, esse não foi o fenômeno observado, μ diminui até $\sim 5,2\%$ mol Sb e em seguida aumenta até $\sim 8,8\%$ mol Sb. Comportamento semelhante foi observado por Rajpure e colaboradores [15].

A Tabela 4.3 mostra uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com os trabalhos citados acima para filmes finos de ATO.

Tabela 4.3 Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com literatura para filmes finos de ATO.

Ref.	%Sb	Espessura	n (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	Resistividade ($\Omega.\text{cm}$)
11	1,4m/o	1 μm	4×10^{20}	8	$2,0 \times 10^{-3}$
12	1,5mol%	500 nm	4×10^{20}	10	$7,9 \times 10^{-4}$
14	10%mol	500 nm	3×10^{20}	2	$4,5 \times 10^{-3}$
15	1%wt	322 nm	7×10^{23}	2	$0,4 \times 10^{-4}$
17	0,6%wt	1 μm	1×10^{21}	10	$7,0 \times 10^{-4}$
18	2%wt	1 μm	6×10^{20}	24	$2,9 \times 10^{-4}$
Este	8,8%mol	71 nm	$2,6 \times 10^{18}$	32	$1,85 \times 10^{-3}$

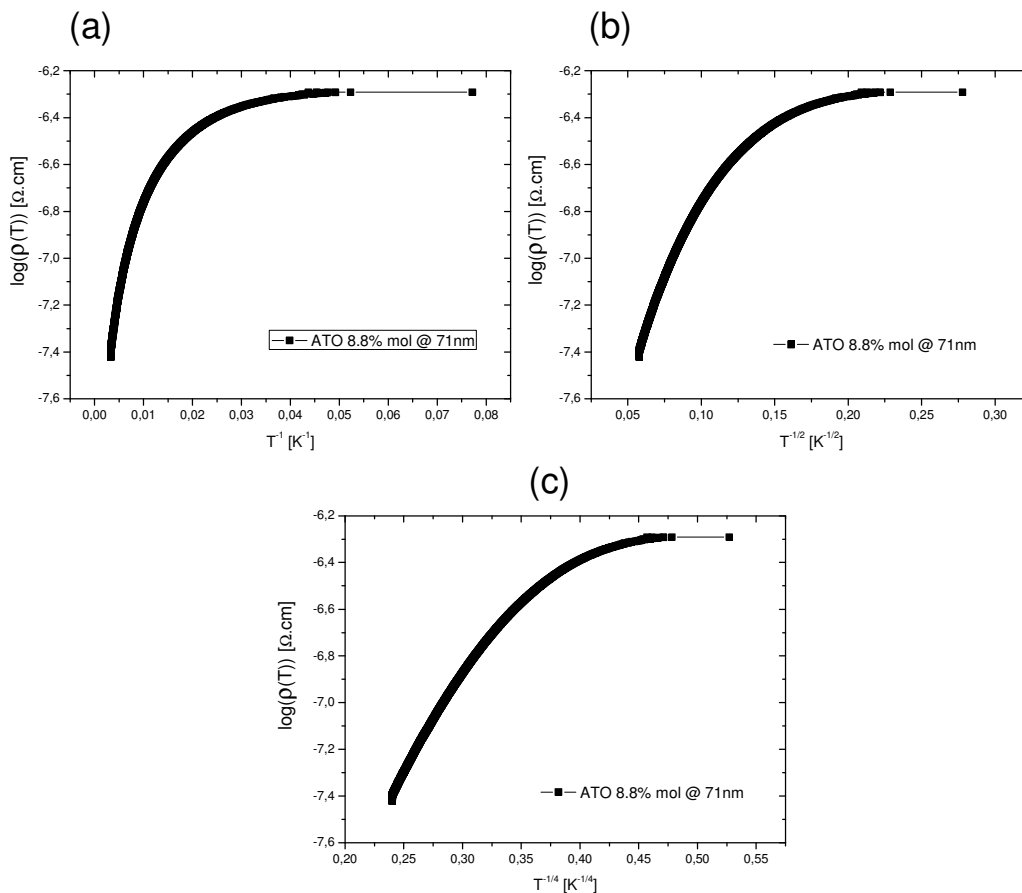


Figura 4.15 Valores do logaritmo da resistividade em função da temperatura para filmes contendo 8.8%molSb com 71 nm de espessura. (a) $\log(\rho)$ em função de T^{-1} , (b) $\log(\rho)$ em função de $T^{-1/2}$ e (c) $\log(\rho)$ em função de $T^{-1/4}$.

A principal diferença entre os trabalhos de Shanti e Rajpure está no tamanho do grão e da espessura dos filmes obtidos. Os grãos obtidos por Shanti são de aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$, enquanto que os obtidos por Rajpure são da ordem de nanômetros. Acerca da espessura dos filmes, Shanti obteve filmes da ordem de micrão, já Rajpure obteve filmes de aproximadamente 400 nm. Desta forma, a diferença, provavelmente, está relacionada ao mecanismo de espalhamento dominante, sendo que no caso de Rajpure e deste trabalho o mecanismo predominante é por contorno de grão.

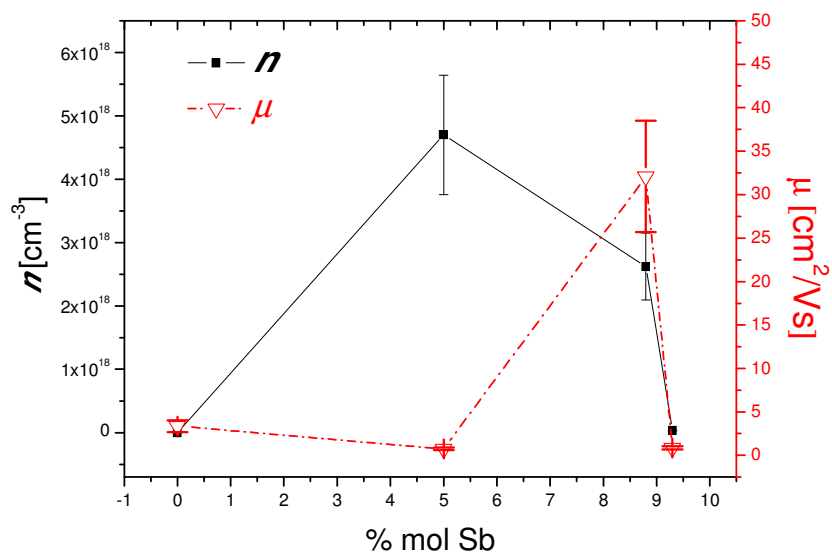


Figura 4.16 Valores de n e μ em função da concentração de Sb.

5. CONCLUSÕES

Foi possível demonstrar a síntese em meio orgânico de nanopartículas de dióxido de estanho dopadas com antimônio altamente cristalinas com tamanho aparente variando de 4 a 7 nm, bem como suas propriedades elétricas quando processadas na forma de pastilhas e filmes finos, além do uso bem sucedido desse material como bloco de construção em nanoescala para deposição de filmes finos. As pastilhas mostraram comportamento resistor ôhmico a temperatura ambiente, sendo que a amostra contendo 8,8mol% de Sb apresentou o melhor desempenho de condutividade (menor resistividade) e uma transição metal-semicondutor inesperada, pois o mesmo ainda não fora observado experimentalmente para o sistema $\text{SnO}_2\text{:Sb}$.

Comparando-se os resultados acerca dos mecanismos de transporte para os filmes e para as pastilhas, nota-se que ambos apresentam o mesmo comportamento, ou seja, nenhum se ajusta aos mecanismos propostos na literatura e as curvas de resistividade são significativamente semelhantes. Desta forma, pode-se sugerir que o comportamento observado nas curvas não depende de um fator dimensional, mas é uma propriedade do sistema $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ sintetizado em meio orgânico. Com relação à transição semicondutor-metal, observou-se a mesma apenas nas amostras com formato de pastilha, sugerindo que este comportamento pode estar associado à algum parâmetro dimensional.

Finalmente, é importante mencionar que as nanopartículas de ATO descritas neste trabalho são materiais promissores para o processamento de filmes ultrafinos e finos, para serem utilizados como blocos de construção para materiais híbridos, e para dispositivos eletrônicos avançados.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que a resistividade elétrica e os mecanismos de transporte de carga são dependentes das metodologias de síntese dos nanomateriais. Desta forma, há a necessidade de se estudar em maiores detalhes tais mecanismos e de se propor um novo modelo de transporte de carga para sistema $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, quando o mesmo for sintetizado em meio orgânico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PATZKE, G.R.; KRUMEICH, F.; NESPER, R.; Oxidic nanotubes and nanorods – anisotropic modules for a future nanotechnology. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2446-2461, 2002.
2. JINFANG, M.; YABIN, H.; WEIFANG, Z.; ZULIANG, D.; ZIQIANG, Z.; GUANGTIAN, Z.; Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃. **Physics Letters A**, v. 205, n. 1, p. 72-76, 1995.
3. CHESTNOY, N.; HARRIS, T.D.; HULL, R.; BRUS, L.E.; Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state, **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 15, p. 3393-3399, 1986.
4. FARADAY, M.; On the color of colloidal gold. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, n. 145, 1857.
5. PARK, J.; JOO, J.; KWON, S.G.; JANG, Y. & HYEON, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630, 2007.
6. BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M.A.; Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025, 2005.
7. DREXLER, K.E.; Engines of Creation, Fourth Estate, London, 1996
8. SONG, T.; DAI, S.; TAM, K.C.; LEE, S.Y.; GOH, S.H.; Aggregation Behavior of C₆₀-End-Capped Poly(ethylene oxide)s, **Langmuir**, v. 19, n. 11, p. 4798, 2003.

9. MURRAY, C.B.; KAGAN, C.R.; BAWENDI, M.G, Synthesis and Characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystals assemblies, **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v. 30, p. 545, 2000.
10. MANOHARAN, V.N.; ELSESSER, M.E.; PINE, D.J., Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres, **Science**, v. 301, n. 5632, p. 483, 2003.
11. SHANTHI, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A.; CHOPRA, K. L., Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, **J. Appl. Phys.**, v. 51, n. 12, p. 6243, 1980.
12. KANEKO, H.; MIYAKE, K.; Physical properties of antimony-doped tin oxide thick films, **J. Appl. Phys.**, v. 53, n. 5, p. 3629, 1982.
13. KWANG HO HIM; SOO WON LEE; Effect of Antimony Addition on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Film, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, n. 4, p. 915, 1994.
14. TERRIER, C.; CHATELON, J.P.; ROGER, J.A.; Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method, **Thin Solid Films**, v. 295, n. 1-2, p. 95, 1997.
15. RAJPURE, K.Y.; KUSUMADE, M.N.; NEUMANN-SPALLART, M.N.; BHOSALE, C.H.; Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO₂ thin films, **Materials Chemistry and Physics**, v. 64, n. 3, p. 184, 2000.
16. TSUKUMA, K.; AKIYAMA, T.; IMAI, H.; Hydrolysis deposition of thin films of antimony-doped tin oxide, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 4, p. 869, 2001.

17. THANGARAJU, B.; Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor, **Thin Solid Films**, v. 402, n. 1-2, p. 71, 2002.
18. ELANGO VAN, E.; RAMAMURTHI, K.; A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, **Applied Surface Science**, v. 249, n. 1-4 , p. 183, 2005.
19. ZHANG, J.; GAO, L.; CHEN, M.; Spark plasma sintering of high-density antimony-doped tin oxide ceramics from nanoparticles, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 12, p. 3874, 2006.
20. GIRALDI, T.R.; ESCOTE, M.T.; MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; Transport and sensors properties of nanostructured antimony-doped tin oxide films, **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 2678, 2006.
21. MÜLLER, V.; RASP, M.; STEFANIC, G.; BA, J.; GÜNTHER, S.; RATHOUSKY, J.; NIEDERBERGER, M.; FATTAKHOVA-ROHLFING, D.; Highly conducting nanosized monodispersed antimony-doped tin oxide particles synthesized via nonaqueous sol-gel procedure, **Chem. Mater.**, v. 21, n. 21, p. 5229, 2009.
22. WANG, Y.; BREZESINSKI, T.; ANTONIETTI, M.; SMARSLY, B.; Ordered mesoporous Sb-, Nb-, and Ta-doped SnO₂ thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity, **ACS Nano**, v. 3, n. 6, p. 1373, 2009.
23. KILIÇ, C.; ZUNGER, A; Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂, **Physical Review Letters**, v. 88, n. 9, p. 095501, 2002.

24. BA, J.; FATTAKHOVA-ROHLFING, D.; FELDHOFF, A.; BREZESINSKI, T.; DJERDJ, I.; WARK, M.; NIEDERBERGER, M.; Nonaqueous synthesis of uniform indium tin oxide nanocrystals and their electrical conductivity in dependence of the tin oxide concentration, **Chem. Mater.**, v. 18, n. 12, p. 2848, 2006.
25. PINNA, N.; GARNWEITNER G.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M.; Non-aqueous synthesis of high-purity metal oxide nanopowders using an ether elimination process, **Adv. Mater.**, v. 16, n. 23-24, p. 2196, 2004.
26. MISHRA, K.C.; JOHNSON, K.H.; SCHMIDT, P.C.; Electronic structure of antimony-doped tin oxide, **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 20, p. 13972, 1995.
27. DECHER G.; HONG, J.D.; SCHMITT, J.; Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, **Thin Solid Films**, v. 210-211, Pt 2, p. 831, 1992.
28. TRINDADE, T.; Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives, **Chem. Mater.**, v. 13, n. 11, p. 3843, 2001.
29. HENGLEIN, A.; Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, **Chem Rev.**, v. 89, n. 8, p. 1861, 1989.
30. STEIGERWALD M.L.; BRUS, L.E.; Semiconductor crystallites: a class of large molecules, **Acc. Chem. Res.**, v. 23, n. 6, p. 183, 1990.
31. BAWENDI, M.G.; STEIGERWALD, M.L.; BRUS L.E., The quantum mechanics of larger semiconductor cluster ("quantum dots"), **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 41, p. 477, 1990.

32. WELLER, H., Colloidal semiconductor q-particles: chemistry in the transition region between solid state and molecules, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 32, n. 1, p. 41, 1993.
33. WELLER, H.; Quantized semiconductor particles: a novel state of matter for materials science, **Adv. Mater.**, v. 5, n. 2, p. 88, 1993.
34. HAGFELDT, A.; GRAETZEL, M.; Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, **Chem. Rev.**, v. 95, n. 1, p. 49, 1995.
35. FENDLER, J.H.; MELDRUM, F.C., The colloid chemical approach to nanostructured materials, **Adv. Mater.**, v. 7, n. 7, p. 607, 1995.
36. ALIVISATOS, A.P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, **J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 31, p. 13226, 1996.
37. BRUS, L E.; A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites, **J. Chem. Phys.**, v. 79, n. 11, p. 5566, 1983.
38. BRUS, L E., Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, **J. Chem. Phys.**, v. 80, n. 9, p. 4403, 1984.
39. LEE, E.J.H.; RIBEIRO, C.; GIRALDI, T.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A., LEITE, E.R.; Photoluminescence in quantum-confined SnO₂ nanocrystals: Evidence of free exciton decay. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 10, p. 1745-1747, 2004.
40. BRUS, L.; Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, **J. Phys. Chem.**, v. 90, n. 12, p. 2555, 1986

41. JARZEBSKI, Z.M.; MARTON, J.P.; Physical properties of SnO₂ materials, **J. Electrochem. Soc.**, v.123, n. 9, p. 299C, 1976.
42. ZAHARESCU, M.; MIHAIU, S.; ZUCS, S.; MATIASOVSKY, K.; Contribution to the study of SnO₂-based ceramics, **J. of Mater. Sci.**, v. 26, n. 6, p. 1666, 1991.
43. DUVIGNEAUD, P.H.; REIGHARD, D.; Science of Sintering. Editora Ceramurgia Srl, Faenza, Italy, 12, 287-292 pp, 1980.
44. GORDON, R.G.; Criteria for Choosing Transparent Conductors, **MRS Bulletin**, v. 25, n. 8, p. 52, 2000.
45. JAMES, K.; SCHWEIZER, H.P.; KERN, W.; Chemical vapor deposition of antimony-doped tin oxide films formed from dibutyl tin diacetate, **J. Electrochem. Soc.**, v. 123, n. 2, p. 270, 1976.
46. PISARKIEWICZ, T.; ZAKRZEWSKA, K.; LEJA, E.; Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band, **Thin Solid Films**, v. 174, Pt 1, p. 217, 1989.
47. ELLMER, K.; MIENTUS, R.; Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide, **Thin Solid Films**, v. 516, n. 14, p. 4620, 2008.
48. PEI, Z.L.; SUN, C.; TAN, M.H.; XIAO, J.Q.; GUAN, D.H.; HUANG, R.F.; WEN, L.S.; Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films, **J. Appl. Phys.**, v. 90, n. 7, p. 3432, 2001.
49. ELLMER, K.; Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 34, n. 21, p. 3097, 2001.

50. LEE, H.C.; Electron scattering mechanisms in indium–tin-oxide thin films prepared at the various process conditions, **Appl. Surf. Sci.**, v. 252, n. 10, p. 3428, 2006
51. MOHOLKAR, A.V.; PAWAR, S.M.; RAJPURE, K.Y.; BHOSALE, C.H.; KIM, J.H.; Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films, **Appl. Surf. Sci.**, v. 255, n. 23, p. 9358, 2009.
52. MARTINEZ, A.I.; ACOSTA, D.R.; Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO₂ and ZnO–SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, **Thin Solid Films**, v. 483, n. 1-2, p. 107, 2005.
53. ELICH, J.J.P.; BOSLOOPER, E.C.; HAITJEMA, H.; Electrical properties of sprayed tin oxide layers, **Thin Solid Films**, v. 177, n. 1-2, p. 17, 1989.
54. LIU, H.; AVRUTH, V.; IZYUMSKAYA, N.; OEZGUER, U.; MORKOÇ, H.; Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices, **Superlattices and Microstructures**, v. 48, n. 5, p. 458, 2010.
55. HAMBERG, I.; GRANQVIST, C.G.; Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, **J. Appl. Phys.**, v. 60, n. 11, p. R123, 1986.
56. MICHEL, C.; BARANOVSKII, S.D.; KLAR, P.J.; THOMAS, P.; Strong non-Arrhenius temperature dependence of the resistivity in the regime of traditional band transport, **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, n. 11, p. 112116, 2006.

57. CARUSO, F.; CARUSO, R.A.; MOHWALD, H.; Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating, **Science**, v. 282, n. 5391, p. 1111, 1998.
58. GIROTO, E.M.; SANTOS, I. A.; Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: Como efetuá-las corretamente, **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p. 639, 2000.
59. WENNER, F.; A method of measuring earth resistivity, **Bulletin of the Bureau of Standards**, v. 12, p. 469, 1915.
60. VALDES, L.; Resistivity measurements on germanium for Transistors, **PROC. I.R.E.**, v. 42, p. 420, 1954.
61. LIU, H.-D.; ZHAO, Y.-P.; RAMANATH, G.; MURARKA, S. P.; WANG, G.-C.; Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films, **Thin Solid Films**, v. 384, n. 1, p. 151, 2001.
62. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; JEARL, W.; Fundamentos de Física Teórica 3: Eletromagnetismo, 8ª Edição, Editora LTC, 2009.
63. NIEDERBERGER, M.; Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles, **Acc. Chem. Res.**, v. 40, n. 9, p. 793, 2007.
64. BA, J.H.; POLLEUX, J.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M.; Non-aqueous synthesis of tin oxide nanocrystals and their assembly into ordered porous mesostructures, **Adv. Mater.**, v. 17, n. 20, p. 2509, 2005.
65. PINNA, N.; The benzyl alcohol route: an elegant approach towards organic-inorganic hybrid nanomaterials, **J. Mater. Chem.**, v. 17, n. 27, p. 2769, 2007.

66. DA SILVA, R.O.; CONTI, T.G.; MOURA, A.F.; STROPPIA, D.G.; FREITAS, L.C.G.; RIBEIRO, C.; CAMARGO, E.R.; LONGO, E.; LEITE E.R.; Antimony-doped tin oxide nanocrystals: synthesis and solubility behavior in organic solvents, **ChemPhysChem**, v. 10, n. 5, p. 841, 2009.
67. DA SILVA, R.O., Síntese não aquosa de nanocristais de óxidos metálicos, 68f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
68. STROPPIA, D.G.; MONTORO, L.A.; BELTRAN, A.; CONTI, T.G.; DA SILVA, R.O.; ANDRES, J.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; RAMIREZ, A.J.; Unveiling the chemical and morphological features of Sb-SnO₂ nanocrystals by the combined use of high-resolution transmission electron microscopy and ab initio surface energy calculations, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 40, p. 14544, 2009.
69. PENN, L.; BANFIELD, J.F.; Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂, **Am. Mineral.**, v. 83, n. 9-10, p. 1077, 1998.
70. PENN, L.; BANFIELD, J.F.; Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals, **Science**, v. 281, n. 5379, p. 969, 1998.
71. PENN, L.; BANFIELD, J.F.; Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania, **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 63, n. 10, p. 1549, 1999.

72. LEITE, E.R.; GIRALDI, T.R.; PONTES F.M.; LONGO, E.; BELTRÁN A.; ANDRÉS J.; Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature, **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, n. 8, p. 1566, 2003.
73. TERRIER, C.; CHATELON, J.P.; BERJOAN, R.; ROGER, A.J.; Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique, **Thin Solid Films**, v. 263, n. 1, p. 37, 1995.
74. HERRMAN, J.M.J.; PORTEFAIX, J.L.; FORISSIER, M.; FIGUERAS, F.; PICHAT, P.J.; Electrical behavior of powdered tin–antimony mixed oxide catalysts, **J. Chem. Soc.: Faraday Trans. 1**, v. 75, p. 1346, 1979.
75. KOCH, H.; Elektrische untersuchungen an zusatzfreien Zinndioxydschichten hoher Elektronenkonzentration im Temperaturbereich zwischen 90K bis etwa 290K, **Phys. Status Solidi**, v. 3, n. 6, p. 1059, 1963.