

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

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM FILMES ULTRAFINOS
NANOESTRUTURADOS: O SISTEMA $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Tiago de Goes Conti

São Carlos

2015

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

TRANSPORTE ELETRÔNICO EM FILMES ULTRAFINOS
NANOESTRUTURADOS: O SISTEMA SnO₂:Sb

Tiago de Goes Conti

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

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite

Co-orientador: Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C762t Conti, Tiago de Goes
Transporte eletrônico em filmes ultrafinos
nanoestruturados : o sistema SNO₂:SB / Tiago de Goes
Conti. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
99 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Nanopartículas. 2. Filmes finos. 3. Óxidos
condutores transparentes. 4. Caracterização elétrica.
I. Título.

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Daniele Ramos Conti.

*“Seria mais fácil fazer como todo mundo faz
O caminho mais curto. Produto que rende mais
Seria mais fácil fazer como todo mundo faz
Um tiro certo. Modelo que vende mais.*

*Mas nós, dançamos no silêncio
Choramos no carnaval
Não vemos graça nas gracinhas da TV
Morremos de rir no horário eleitoral.*

*Seria mais fácil fazer como todo mundo faz
Sem sair do sofá. Deixar a Ferrari pra trás
Seria mais fácil fazer como todo mundo faz
O milésimo gol, sentado na mesa de um bar.*

*Mas nós, vibramos em outra frequência
Sabemos que não é bem assim
Se fosse fácil achar o caminho das pedras,
Tantas pedras no caminho não seria ruim.”*

Humberto Gessinger

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia Física pela UFSCar (2007)

Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2011)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

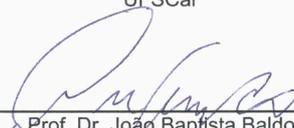
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Tiago de Goes Conti, realizada em 14/12/2015:



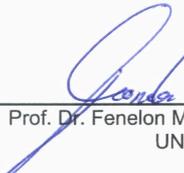
Prof. Dr. Edson Roberto Leite
UFSCar



Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues
UFSCar



Prof. Dr. João Baptista Baldo
UFSCar



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
UNESP



Profa. Dra. Marcia Tsuyama Escote
UFABC

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 pela co-orientação, 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.

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

RESUMO

Este trabalho demonstra um estudo das propriedades de transporte de carga elétrica em filmes ultrafinos de dióxido de estanho dopado com antimônio (ATO) preparados por dois métodos diferentes: pelo processo de deposição coloidal (CDP) e pela deposição por descarga pulsada de elétrons (PED). As análises da estrutura dos filmes e o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura foram utilizadas visando a determinação dos seus mecanismos de transporte de carga e a elaboração de um modelo para tal mecanismo. Desta forma, as amostras foram estudadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), microscopia de força atômica (AFM), análise termogravimétrica (TGA), elipsometria, medidas de resistividade elétrica que foram feitas utilizando-se o método da sonda quatro pontas entre 20 a 300K e medidas de efeito Hall que foram feitas a temperatura ambiente. Acerca do CDP, a DRX e a HRTEM revelaram nanopartículas altamente cristalinas com estrutura da fase cassiterita do SnO_2 e que o tamanho médio dos cristais é de 6,5x4,4 nm. As imagens de FEG-SEM e AFM mostram a deposição de filmes sem trincas, com espessura constante e baixa rugosidade. Ademais, a caracterização elétrica sugere que os dados experimentais se ajustam à Lei de Mott bidimensional e que o tunelamento dos elétrons é da ordem do tamanho dos nanocristais que formam os filmes. Para o PED, a DRX mostra que as amostras apresentam apenas a estrutura da fase cassiterita e crescimento preferencial na direção [110], as imagens de FEG-SEM e AFM mostram que a deposição ocorreu de forma homogênea e que a espessura dos filmes é constante ao longo da sua seção transversal, com baixa rugosidade. Além disso, a caracterização elétrica destas amostras revelam uma transição metal-semicondutor e que os mesmos se ajustam a Lei de Mott tridimensional, sendo que o tunelamento dos elétrons é da ordem do tamanho dos nanocristais que formam os filmes. Por fim, propõe-se que mecanismo de condução de carga obedeça à Lei de Mott, sendo esse ocorrendo preferencialmente através da superfície das nanopartículas, ou seja, que o tunelamento dos elétrons ocorrem entre superfícies preferenciais, naquelas onde há segregação de Sb.

ELECTRONIC TRANSPORT PROPERTIES IN SnO₂:Sb ULTRATHIN FILMS

ABSTRACT

This thesis describes a study of the electronic charge transport properties in antimony-doped tin oxide (ATO) ultrathin films, prepared by two different methods: by colloidal deposition process (CDP) and by pulsed electron deposition (PED). In order to determine the ultrathin films electronic transport mechanism properties and to elaborate a model for this mechanism, microstructural analysis and electrical characterization were carried out. The samples were studied by X-ray diffraction (DRX), transmission electron microscopy operating in high resolution (HRTEM), scanning electron microscopy (FEG-SEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA), ellipsometry, electrical resistivity measurements were made using the four-point probe approach from 20 to 300K and Hall effect measurements were made at room temperature. Regarding the CDP, DRX and HRTEM show nanocrystals with the cassiterite phase, highly crystalline nanoparticles and average crystal size of 6.5x4.4 nm. The FEG-SEM and AFM images indicate a crack-free deposition, constant thickness over the substrate cross-section and low roughness. Moreover, the electrical properties evaluation suggest that the experimental data fits the bi-dimensional Mott's Law and that the electron hopping is in the order of the nanoparticles size. Concerning the PED, DRX indicates only the cassiterite phase structure and a preferential thin film growth at [110] direction, the FEG-SEM and AFM images show a homogeneous deposition and that the thickness is constant over the substrate cross-section, with low roughness. Besides, electrical characterization reveals a metal-semiconductor transition, that the experimental data fits the tri-dimensional Mott's Law and that the electron hopping is in the order of the nanoparticles size. Thus, it is proposed that the charge transport mechanism obey the Mott's Law, which occurs through the nanocrystals surfaces, i.e., the electron hopping occurs at preferential facets where there is Sb segregation.

PUBLICAÇÕES

STROPPA, D.G.; MONTORO, L.A.; BELTRAN, A.; **CONTI, T.G.**; SILVA, R.O.; ANDRES, J. LEITE, E.R.; RAMIREZ, A.J., Dopant Segregation Analysis on Sb:SnO₂ Nanocrystals, **Chem. Eur. J.**, v. 17, p. 11515, 2011.

CONTI, T.G.; CHIQUITO, A.J.; LEITE, E.R., Electrical Properties of SnO₂:Sb Ultrathin Films Prepared by Colloidal Deposition Process, **Journal of Materials Research**, aceito para publicação, 2015.

CONGRESSOS

CONTI, T. G.; CHIQUITO, A. J.; DA SILVA R. O.; LONGO, E.; LEITE E. R. Electrical Properties of Highly Conducting SnO₂:Sb Nanocrystals, Poster In: MRS Spring Meeting 2013, São Francisco, EUA, 2013.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES	IX
CONGRESSOS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	9
3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	11
3.1 Método Sol-Gel Não – Aquoso	11
3.2 Semicondutores tipo “bulk”	17
3.3 Semicondutores Nanocristalinos	19
3.4 Mecanismos de Transporte de Carga: Variable Range Hopping (VRH)	22
3.5 Propriedades dos TCOs	23
3.6 Método da sonda quatro pontas	26
3.7 Efeito Hall	28
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
5.1 Síntese dos nanocristais de óxidos metálicos	39
5.2 Preparação dos alvos de ATO para PED	41
5.3 Deposição dos filmes finos	42
5.3.1 Processo de Deposição Coloidal (CDP)	42
5.3.2 Deposição por descarga de elétrons (PED)	44
5.4 Caracterizações	44
5.4.1 DRX	45
5.4.2 HRTEM	46
5.4.3 FEG-SEM	46
5.4.1 AFM	47
5.4.2 Elipsometria	48

5.4.3 Caracterização das propriedades de transporte de carga	49
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
6.1 (I) Processo de Deposição Coloidal	53
6.2 (II) Processo de Deposição por PED	73
7 CONCLUSÕES	89
8 TRABALHOS FUTUROS	91
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 6.1 Tamanho de cristalito, espessuras dos filmes finos, índice de refração e fator de empacotamento em função da concentração de Sb.....	67
Tabela 6.2 Parâmetros utilizados para o ajuste da Eq. 6.3 com os dados experimentais.....	74

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. [3].....	2
Figura 1.2 Representação esquemática das metodologias “ <i>top-down</i> ” e “ <i>botton-up</i> ”.....	3
Figura 1.3 Representação esquemática do fluxo de atividades desenvolvidas neste trabalho visando o estudo das propriedades de transporte de carga elétrica em filmes ultrafinos de SnO ₂ :Sb.....	7
Figura 3.1 Figura 3.1 Dispersão de partículas pelo impedimento estérico....	12
Figura 3.2 Controle da forma de nanocristais coloidais. (a) molécula orgânica se adere seletivamente á uma faceta específica do cristal, que pode ser utilizado para retardar o crescimento de uma face em relação às outras, conduzindo à formação de (b) bastões ou discos [adaptado de 33].	13
Figura 3.3 Figura 3.3 Imagens de TEM (a) nanopartículas esféricas de CoFe ₂ O ₄ utilizadas como sementes e (b) Nanopartículas cúbicas de CoFe ₂ O ₄ , (c) nanopartículas cúbicas e (d) nanopartículas com formato de poliedro de MnFe ₂ O ₄ . (e) Imagem de TEM de nanocristais de ZnO com formato cônico. (f) Imagem de TEM de nanobastões de TiO ₂ . (g) Imagem de TEM de multicasulos de MnO. (h) Imagem de TEMde nanobastões de óxido de tungstênio. [retirado da referência 38].....	16
Figura 3.4 Representação esquemática da estrutura de banda de energias para (a) um isolante, (b) um semiconductor e (c) um condutor.....	18
Figura 3.5 Comportamento da energia da banda proibida em relação a variação no tamanho médio de partícula [57].....	21

Figura 3.6 Representação esquemática do mecanismo de transporte de carga VRH.....	23
Figura 3.7 Representação esquemática de (a) espalhamento por contorno de grão e (b) espalhamento por impureza ionizada. Adaptado de [66].....	25
Figura 3.8 Representação da montagem do sistema para o método duas pontas.....	26
Figura 3.9 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.....	27
Figura 3.10 Representação esquemática ilustrando o Efeito Hall para (a) elétrons e (b) para buracos. O sentido da corrente adotado é o usual.....	26
Figura 4.1 (a) Dependência da forma dos nanocristais de ATO em função da concentração de Sb, (b), (c) e (d) crescimento por coalescência orientada [adaptado de 76-78].....	34
Figura 4.2 (a) Imagem interna de um equipamento de PED e (b) representação esquemática do processo de deposição.....	35
Figura 4.3 (a) Imagem de SEM de um filme de ZnO e (b) Cu(InGa)Se ₂ obtidos por PED. [Adaptado de 79 e 80].....	36
Figura 5.1 Esquema geral para síntese não-aquosa de nanopartículas de óxidos metálicos para o método solvotermal.....	40
Figura 5.2 Esquema de preparação dos alvos de ATO para o PED.....	42
Figura 5.3 Representação esquemática do processo de deposição coloidal. Na primeira etapa, a inserção ilustra uma gota de água sob um substrato não funcionalizado e outro funcionalizado. Na segunda etapa, a inserção representa a interação eletrostática entre a capa das NPs e o substrato funcionalizado com ácido oleico. Na terceira etapa, a inserção	

representa um filme fino após a eliminação dos compostos orgânicos, óleo de amina e ácido oleico.....	43
Figura 5.4 Esquema de montagem das amostras para obtenção das imagens topográficas por FEG-SEM.....	47
Figura 5.5 Representação esquemática da montagem da amostra para obtenção das imagens da seção transversal dos filmes de ATO.....	48
Figura 5.6 Esquema de preparo de amostra para caracterização das propriedades de transporte de carga.....	49
Figura 5.7 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.....	51
Figura 5.8 Configuração dos eletrodos para medidas de efeito Hall.....	51
Figura 6.1 Fragmento do fluxo de pesquisa: início dos estudos dos mecanismos de transporte de carga em filmes ultrafinos nanoestruturados.	53
Figura 6.2 DRX do pó de nanocristais de SnO ₂ (a) puro, (b) dopado com Sb (9% mol) e (c) dopado com Sb após tratamento térmico (500°C/2h a 1°C/min).....	55
Figura 6.3 Imagem de HRTEM das nanopartículas de ATO 9% mol Sb.....	56
Figura 6.4 Análise Termogravimétrica das nanopartículas de ATO sintetizadas em meio orgânico, inserção trata-se de uma representação das nanopartículas utilizadas neste trabalho.....	57
Figura 6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura de um filme ultrafino de ATO com 45 nm de espessura obtido por CDP. A inserção mostra a seção transversal do mesmo.....	58
Figura 6.6 Imagem da topografia do filme ultrafino de ATO 9% mol de Sb produzido via CDP e obtida por AFM, (a) vista bidimensional e (b) vista tridimensional.....	59

Figura 6.7 (a) Seção transversal e (b) visto de topo de filmes finos de ATO obtidos por “ <i>spin-coating</i> ”. [87].....	60
Figura 6.8 Resistividade elétrica em função da temperatura para filmes de ATO 9% mol de Sb obtidos via CDP com 71 nm e 45 nm de espessura.....	62
Figura 6.9 Resistividade em função da temperatura para filmes ultrafinos de 40 nm e 45 nm obtidos via CDP.....	63
Figura 6.10 (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 $T^{-1/4}$ [$K^{-1/4}$] para um filme de 71nm de espessura.....	65
Figura 6.11 Condutividade dos filmes finos em função da espessura para este trabalho e outros anteriormente relatados por nosso grupo [81, 83, 85,86].....	66
Figura 6.12 Modelo de transporte de carga para o sistema $SnO_2:Sb$. (a) Esquema geral para um filme fino, (b) esquema de corte em um nanocristal detalhando a segregação do Sb e (c) tunelamento entre as superfícies onde ocorreu a segregação do antimônio.....	67
Figura 6.13 Fragmento do fluxo de pesquisa: segunda etapa de deposição do filmes ultrafinos pelo CDP.....	68
Figura 6.14 Imagens de AFM de filmes ultrafinos de ATO 9% trados a (a) 600 °C, (b) 700 °C e (c) 800 °C. A esquerda imagens topográficas e a direita imagens em vista tridimensional para filmes com 30 nm de espessura.....	68
Figura 6.15 Imagens de FEG-SEM para filmes ultrafinos de ATO 9% mol de Sb com 55 nm de espessura depositados por CDP e tratados a (a) 600°C, (b) 700°C e (c) 800°C.....	69
Figura 6.16 Imagens FEG-SEM de filmes ultrafinos de ATO 9 % mol obtidos por CDP com (a) 55nm, (b) 40 nm e (c) 30 nm.....	71

Figura 6.17 Curvas de resistividade em função da temperatura de tratamento térmico para filmes com 55 nm, 45 nm e 30 nm.....	71
Figura 6.18 Curvas de resistividade em função da temperatura para filmes obtidos por CDP e tratados a 600 °C, 700 °C e 800 °C.....	72
Figura 6.19 Curvas de $\log \rho(T)$ em função de $T^{-1/3}$ para filmes obtidos por CDP e tratados a 600 °C, 700 °C e 800 °C.....	72
Figura 6.20 Fragmento do fluxo de pesquisa: estudo preliminar de deposição do filmes ultrafinos pelo PED.....	73
Figura 6.21 Difração de raios-X dos alvos utilizados para obtenção dos filmes ultrafinos por PED, com percentual de Sb em mol de 4, 8, 12 e 18, assim como do óxido de estanho puro.....	74
Figura 6.22 Imagens de FEG-SEM dos alvos de (a) SnO ₂ , (b) SnO ₂ :Sb 4% mol, (c) SnO ₂ :Sb 8% mol, (d) SnO ₂ :Sb 12% mol e (e) SnO ₂ :Sb 18% mol....	75
Figura 6.23 Difractogramas de raios-X dos filmes finos de (a) SnO ₂ , (b) SnO ₂ :Sb 4% mol, (c) SnO ₂ :Sb 8% mol, (d) SnO ₂ :Sb 12% mol e (e) SnO ₂ :Sb 18% mol.....	76
Figura 6.24 Imagens de FEG-SEM de filmes finos de (a) SnO ₂ :Sb 4% mol e (b) SnO ₂ :Sb 12% mol.....	77
Figura 6.25 Imagem de Microscopia de Força Atômica do filme fino de ATO-12% depositado a 700 °C. (a) Imagem Topográfica e (b) imagem tridimensional.....	77
Figura 6.26 Curvas de voltagem em função da corrente aplicada para filmes de ATO com 4%, 8%, 12% e 18% em mol de Sb.....	78
Figura 6.27 Relação da resistividade elétrica em função da concentração em mol de Sb para filmes finos obtidos por PED.....	79
Figura 6.28 Curvas de densidade de portadores de carga e mobilidade	

eletrônica em função da concentração de Sb para filmes finos depositados por PED.....	80
Figura 6.29 Fragmento do fluxo de pesquisa: estudo de deposição de filmes ultrafinos pelo PED para os alvos de ATO 12% mol Sb.....	81
Figura 6.30 Imagens de AFM de filmes ultrafinos (45 nm) obtidos por PED e tratados em diferentes temperaturas, a esquerda imagem topográfica e a direita a vista tridimensional; (a) 600 °C, (b) 700 °C e (c) 800 °C.....	83
Figura 6.31 Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para (a) SnO ₂ , (b) ATO-12% tratado a 600 °C, (c) ATO-12% tratado a 700 °C e (d) ATO-12% tratado a 800 °C.....	85
Figura 6.32 Esquema do mecanismo de transporte de carga proposto por Giraldi. [Adaptado de 92].....	86
Figura 6.33 Representação das consequências da hipótese apresentada neste trabalho.....	87

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem atraído o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo mundo, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem proporcionar ao desenvolvimento científico, tecnológico e econômico. A nanotecnologia tem sido utilizada com sucesso na produção de dispositivos e materiais de alta performance, dentre estes, pode-se destacar a de filmes finos. O controle de métodos de obtenção de filmes finos de óxidos metálicos nanoestruturados é essencial para que haja uma maximização do aproveitamento de uma determinada propriedade ou da aplicação do material.

A correlação entre o tamanho de uma partícula e sua propriedade é conhecida desde o século XIX, quando Faraday demonstrou que a coloração de partículas coloidais de ouro poderia ser modificada ao se modificar o tamanho médio das mesmas [1]. A demonstração da relação entre propriedade e tamanho de partícula de maior popularidade é a emissão fluorescente de nanopartículas (NPs) coloidais de semicondutores, também conhecidos por pontos quânticos [2]. A Figura 1.1 ilustra a dependência de propriedades óticas com o tamanho das NPs. 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 [3].

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 [4]. 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, a produção de nanopartículas 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 [4]. A Figura 1.2 ilustra uma representação esquemática dessas duas metodologias.

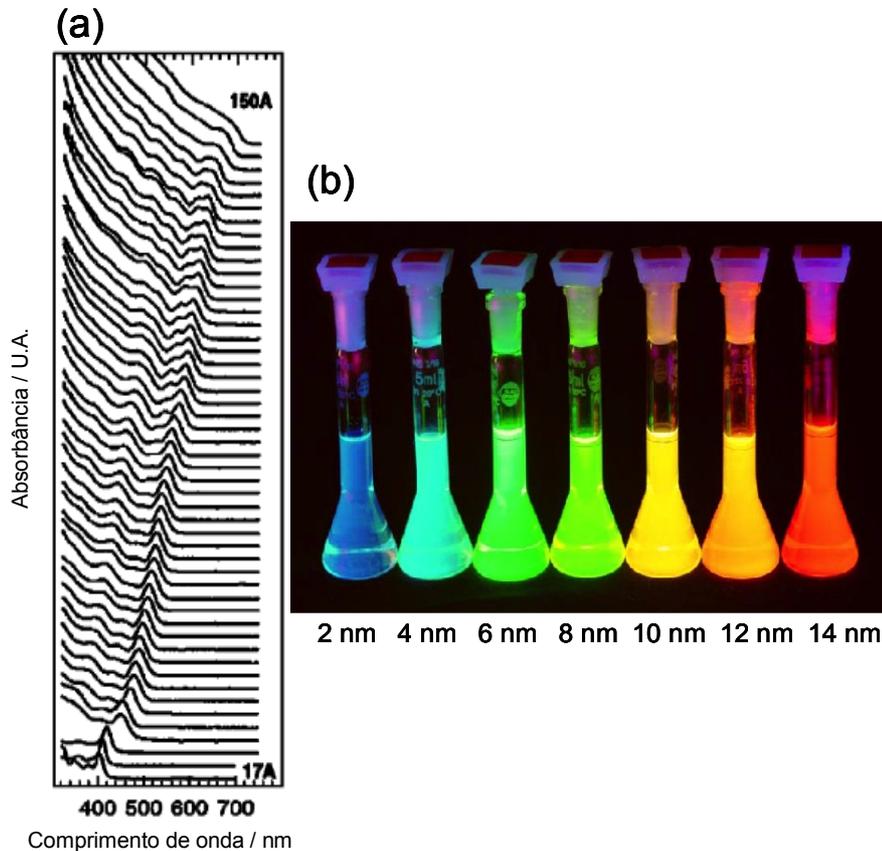


Figura 1.1 Espectros de absorvância (a) e fotografia da fluorescência induzida por exposição à radiação ultravioleta (b) de nanocristais coloidais de CdSe com diferentes tamanhos. Adaptado de Burda et al. [3].

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 nanoestrurado 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.

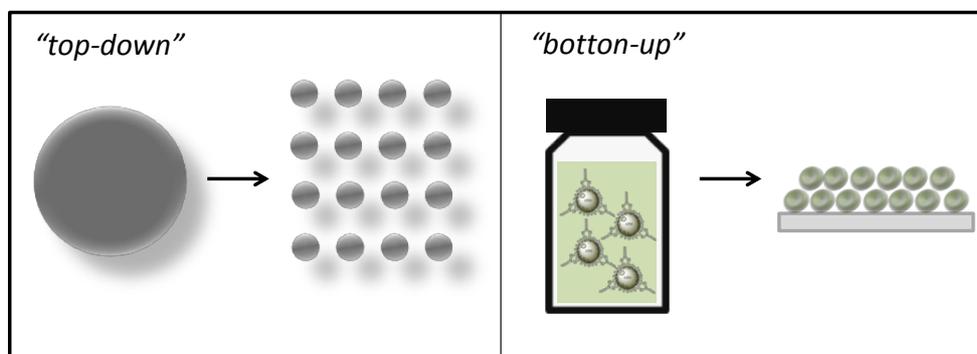


Figura 1.2 Representação esquemática das metodologias “top-down” e “bottom-up”.

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 [5-7]. Desta forma, a utilização de técnicas “bottom-up” para a obtenção de filmes finos de óxidos metálicos tem-se mostrado promissora, uma vez que há um maior controle das propriedades macroscópicas dos mesmos.

Neste sentido, com relação às nanopartículas de óxidos metálicos, podem-se dividir em duas principais classes: materiais de altas áreas superficiais e materiais cuja propriedade física depende fortemente do tamanho da partícula. Materiais para supercapacitores, por exemplo, necessitam de grande área superficial por unidade de massa para um bom desempenho. Esta consideração é puramente geométrica e, desta maneira, não se relaciona a

propriedades que dependam do tamanho. Já a aplicação de nanopartículas de ZnO em dispositivos emissores de luz se baseia na dependência do tamanho do comprimento de onda da propriedade luminescente. Os catalisadores são bons exemplos de materiais em que, tanto a grande área superficial, como as propriedades relacionadas ao tamanho das partículas são importantes. A energia superficial tanto do material quanto dos sítios depende do tamanho da partícula, e, portanto, a atividade catalítica é melhorada pela variação das propriedades superficiais. Outro exemplo de aplicação de nanomateriais é a produção de filmes finos transparentes condutores.

Desta forma, pode-se definir como filme fino (FF) o arranjo de um material com espessura de até 1 μm , ou seja, uma das dimensões com magnitude muito inferior as demais, sendo esta uma característica de extrema importância para as propriedades observadas e filmes ultrafinos (FUF) como aqueles que têm espessura menor ou igual a 50 nm. O diferencial da estrutura em forma de filme apresenta-se basicamente na relação entre a área superficial e o volume total. Com a diminuição da espessura, obtém-se um maior índice de moléculas na superfície da estrutura em comparação com o total de moléculas integrantes do sistema, assim influenciando em todas as características dependentes da interface filme/substrato, como propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e catalíticas [8].

Este tipo de dispositivo (FUF) apresenta vantagens, como por exemplo, tamanho e peso reduzido, fácil integração à tecnologia do circuito integrado e possibilidade de fabricação de estruturas em nível microscópico, além de apresentar características elétricas favoráveis, como baixa voltagem de operação.

Neste contexto, nanopartículas cristalinas de Óxidos Condutores Transparentes (TCO – “*Transparent Conducting Oxide*”) são promissores para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos avançados, tais como displays de alta definição, telas sensíveis ao toque, sensores, etc. Essas NPs são muito importantes como blocos de construção para produção de filmes ultrafinos de TCO. NPs obtidas em meio orgânico são promissoras, pois os 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.

A observação que um filme fino podia ser transparente e ao mesmo tempo condutor elétrico foi feita por Bädaker em 1907, quando o mesmo conseguiu preparar filmes de CdO_x (óxido de cádmio) através da oxidação térmica de filmes de Cd obtidos por “*sputtering*”. Contudo, este tema permaneceu no domínio acadêmico até cerca de 1940 (coincidindo com a 2ª Guerra Mundial) quando a indústria aeronáutica começou a utilizar tais filmes para evitar que as janelas dos aviões ficassem embaçadas. Com o crescente interesse na interação da luz com a eletricidade, começaram a se desenvolver materiais e técnicas para a produção de filmes finos transparentes e condutores [8]. Com efeito, os óxidos metálicos têm-se destacado na obtenção de tais filmes, dentre eles, pode-se destacar o dióxido de estanho [9-13].

O 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 [9-13]. Nos últimos anos, foi relatado para alguns sistemas baseados em óxidos semicondutores que a mudança na condutividade elétrica pode ser fortemente afetada pela adição controlada de impurezas, por exemplo, Sb [14-32].

Logo, o uso de NPs de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ como blocos de construção para obtenção de FUF transparentes e altamente condutores, é uma estratégia muito promissora, tendo em vista as propriedades físicas diferenciadas apresentadas por esse óxido, quando obtidos sob a forma de nanocristais. Nas últimas décadas, muitos pesquisadores têm se concentrado no desenvolvimento de métodos para processar filmes finos condutores de SnO_2 dopados com Sb sob substratos planos e os mesmos têm obtido resultados significativos em termos de propriedades elétricas e técnicas de processamento [14-32]. Neste sentido, outra técnica que é utilizada com êxito na produção FUF nanoestruturados é a deposição por descarga pulsada de

elétrons, sendo o uso desta relativamente nova. Não obstante, a correlação com seus respectivos mecanismos de transporte de carga no $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ainda não foi reportado em literatura.

Desta forma, contribuir para elucidar as propriedades de transporte de cargas em sistemas contendo óxido de estanho dopado é de grande importância científica e tecnológica. Neste contexto, este trabalho procurar estudar as propriedades de transporte de carga em filmes ultrafinos obtidos a partir de duas rotas; (i) processo de deposição coloidal (CPD) e (ii) deposição por descarga pulsada de elétrons (PED).

A fim de se obter tal elucidação, este trabalho foi estruturado conforme fluxograma ilustrado na Figura 1.3. Para estudar os FUF, iniciou-se pelo método CDP utilizando-se concentrações de Sb em 9% mol e tratamentos térmicos a 500°C por 2h com taxas de aquecimento lentas ($1^\circ\text{C}/\text{min}$). Utilizou-se esses parâmetros para que os resultados e as análises dos mesmos pudessem ser comparadas a outros trabalhos reportados em literatura. Desta forma, a observação destas análises suportam a colocação de uma nova perspectiva para os processos de transporte de carga elétrica e a concepção de uma hipótese que considera um novo modelo de transporte. Com o intuito de validar a hipótese, estudaram-se duas rotas de produção de FUF, um método físico do tipo “*top-down*” (PED) e um método químico do tipo “*bottom-up*”. Entretanto, devido a ausência de publicações acerca da obtenção de filmes de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ pelo PED, houve a necessidade de se realizar um estudo preliminar para se determinar a concentração de Sb que poderia ser utilizada visando a comparação de ambos os métodos (CDP/PED). Uma vez realizado o estudo, novas deposições foram efetuados pelos dois processos, sendo que todas as amostras foram submetidas a mesma rotina de tratamento térmico, tratamento térmico rápido (RTA – “*Rapid Thermal Annealing*”), taxas de aquecimento de $30^\circ\text{C}/\text{s}$. Assim, os resultados puderam ser ponderados e um novo modelo proposto.

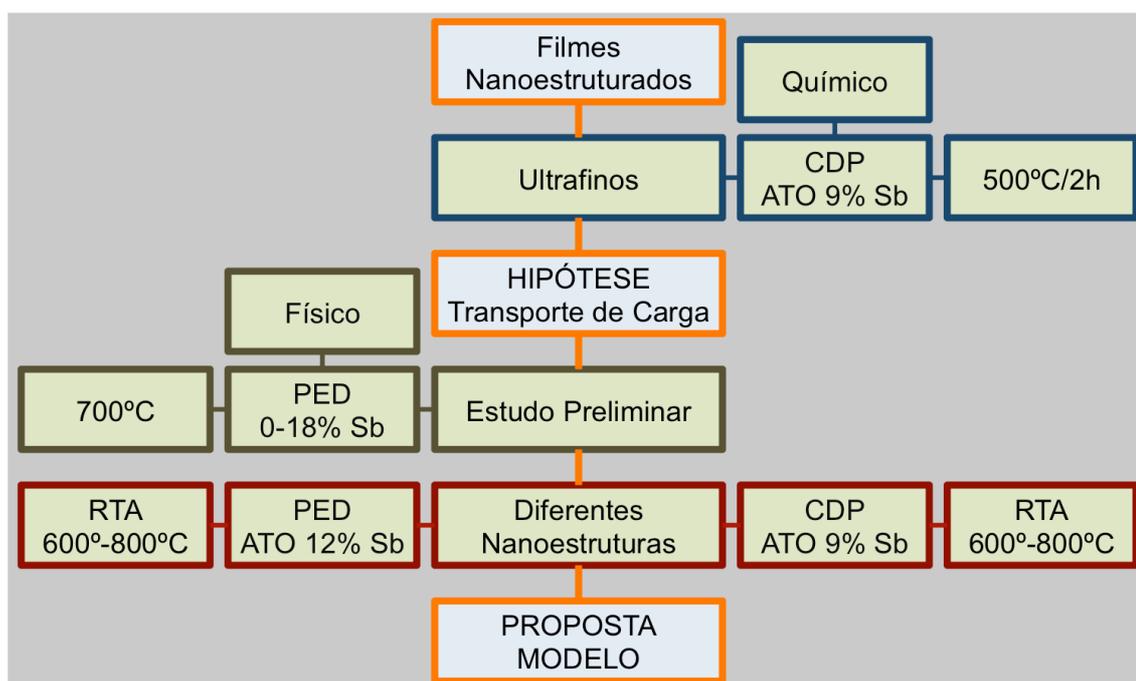


Figura 1.3 Representação esquemática do fluxo de atividades desenvolvidas neste trabalho visando o estudo das propriedades de transporte de carga elétrica em filmes ultrafinos de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é contribuir com um modelo de transporte de cargas para filmes ultrafinos de óxidos metálicos dopados, neste caso, para o dióxido de estanho dopado com antimônio, assim como elucidar a correlação com os mecanismos de transporte de carga e a localização do dopante para duas microestruturas diferentes.

3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1 Método Sol-Gel Não – Aquoso

O processo sol-gel pode ser definido como a conversão de uma solução precursora num sólido inorgânico por meios químicos. Em geral, o precursor é ou um sal de metal inorgânico ou de uma espécie orgânica de metal como um alcóxido de metal ou acetilacetonato. Os processos sol-gel não – aquosos podem ser divididos em duas categorias: rotas assistidas por surfactante e rotas controladas pelo solvente (sem adição de surfactantes).

Geralmente, os métodos de síntese de nanocristais coloidais por rotas não – aquosas assistidas por surfactantes consistem de três componentes: o solvente, os precursores e o surfactante, sendo que a reação produz nanopartículas cristalinas dispersas em um solvente, estabilizada por uma camada de compostos orgânicos, surfactante, ligadas à superfície das mesmas [33]. A presença do surfactante previne a aglomeração, pois gera um efeito estérico entre as partículas. Além disso, quando o solvente utilizado na etapa de síntese é orgânico, o mesmo denomina-se método solvotermal. Vale ressaltar que os surfactantes são peças-chave neste tipo de metodologia, uma vez que são responsáveis pela dispersão das partículas. Moléculas anfifílicas que contem um grupo polar, que se liga a superfície das partículas, são comumente empregadas para evitar uma possível aglomeração entre as mesmas. A Figura 3.1 ilustra a dispersão de partículas pelo efeito estérico, sendo que as esferas douradas representam os nanocristais e a calda azul os surfactantes. Neste tipo de metodologia, os surfactantes mais utilizados são ácidos carboxílicos, aminas primárias, ácidos alquil fosfônicos, fosfinas e óxidos de fosfinas, todos contendo uma cadeia carbônica longa [34].

Os surfactantes também podem ser utilizados para controlar a forma dos nanocristais coloidais [33]. Em geral, isso pode ser feito utilizando-se misturas destes agentes estabilizantes. Diferentes grupos funcionais têm diferentes afinidades com as faces do cristal, além do fato de que alguns se ligam mais fortemente que outros. Desta forma, a utilização de misturas de surfactantes pode deixar determinadas faces do núcleo de cristalização mais

livres para crescerem e impedir o mesmo em outras, formando assim, estruturas anisotrópicas [35]. A Figura 3.2 ilustra o controle da forma de nanopartículas através do solvente orgânico utilizados durante a etapa de síntese, ou seja, a escolha de diferentes solventes resulta em cristais com formatos diferentes.

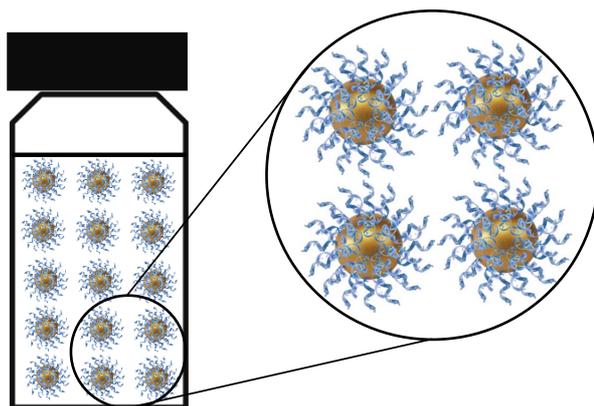


Figura 3.1 Dispersão de partículas pelo impedimento estérico.

Outro fator relevante do método não aquoso assistido por surfactante é que estes permitem a síntese de nanomateriais com distribuição estreita de tamanho de partícula ou até mesmo de amostras monodispersas com excelente controle de tamanho. Isto é possível em virtude deste método permitir a separação das etapas de nucleação e crescimento das partículas. Desta forma, todos os núcleos de cristalização crescem de maneira homogênea [36,37].

Desta forma, esta metodologia proporciona excelente controle de tamanho de partículas em razão da estabilização estérica, bem como possibilidade de modelamento da forma e alto grau de homogeneidade. No entanto, tal metodologia de síntese utiliza grande quantidade de surfactantes, e frequentemente mais de dois tipos de moléculas anfifílicas para uma única síntese, além de reduzirem o rendimento da reação, tornando inviável a produção em larga escala. Estes surfactantes adsorvidos na superfície influenciam na toxicidade das nanopartículas, diminuindo a acessibilidade da superfície das mesmas em aplicações catalíticas ou de sensoriamento.

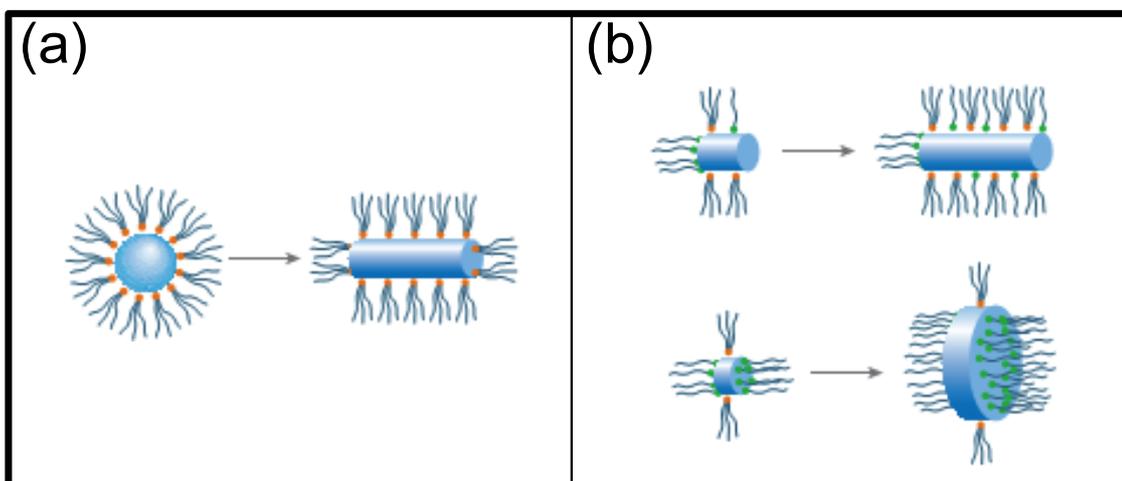


Figura 3.2 Controle da forma de nanocristais coloidais. (a) molécula orgânica se adere seletivamente á uma faceta específica do cristal, que pode ser utilizado para retardar o crescimento de uma face em relação às outras, conduzindo à formação de (b) bastões ou discos [adaptado de 33].

O processo sol-gel não aquoso (ou não hidrolítico) em solventes orgânicos sem a presença de água é capaz de superar algumas das principais limitações de sistemas aquosos. As vantagens estão intimamente relacionadas ao papel múltiplo dos componentes orgânicos na mistura reacional. Uma vez que atuam não somente como o agente fornecedor de oxigênio para o óxido, mas também influenciam fortemente o tamanho de partícula, a forma, as propriedades da superfície e de auto-montagem, e, em alguns casos, até mesmo a composição e a estrutura do cristal. As lentas velocidades de reação, principalmente em razão da moderada reatividade da ligação C-O, em combinação com o efeito estabilizante das espécies orgânicas, que conduzem à formação dos produtos altamente cristalinos que são frequentemente caracterizados por morfologias e tamanhos de partícula uniformes com dimensões da ordem de apenas alguns nanômetros [38].

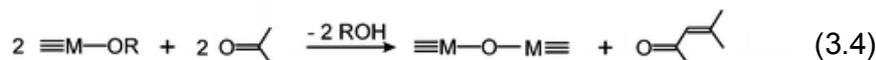
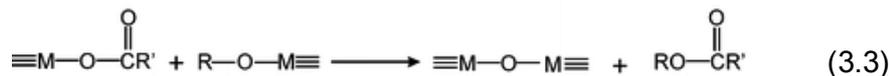
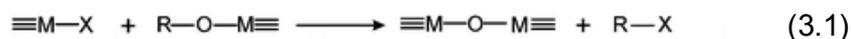
Em geral, o precursor pode tanto ser um sal metálico inorgânico como nitratos, carbonatos ou sulfatos ou espécies do tipo organometálicos como um alcóxido metálico ou acetilacetonato metálico. Em sistemas aquosos, os alcóxidos metálicos são os precursores mais amplamente usados, e sua

transformação química na rede do óxido metálico envolve reações de hidrólise e condensação [39]. Em processos sol-gel aquosos, o oxigênio para a formação do óxido é fornecida pelas moléculas de água. Já em sistemas não aquosos, onde intrinsecamente não há água presente, o oxigênio para a formação da nanopartícula é fornecido pelo solvente (ésteres, alcoóis, cetonas, ou aldeídos) ou pelo constituinte orgânico do próprio precursor utilizado (alcóxidos ou acetilacetatos).

As mais frequentes etapas de condensação encontradas na formação de uma ligação do metal-oxigênio-metal estão descritas no Esquema 3.1. A (Eq. 3.1) indica a condensação entre um haleto metálico com um alcóxido metálico (formados durante a reação do haleto metálico com álcool) com posterior formação de um haleto de alquila. Um bom exemplo trata-se da preparação de nanocristais de anatase de TiO_2 por meio da reação entre o isopropóxido de titânio e o cloreto de titânio. A eliminação de éter (Eq 3.2) resulta na formação da ligação M-O-M por meio da condensação de dois alcóxidos metálicos com a posterior eliminação de um éter orgânico. Mecanismo este reportado na preparação de nanopartículas de óxido de háfnio. O processo de eliminação de éster envolve a reação entre carboxilatos metálico e alcóxidos metálico (Eq. 3.3), como mostrado na síntese de óxido de zinco e de óxido índio. Ao se utilizar cetonas como solventes, o desprendimento do oxigênio a partir de compostos carbonílicos geralmente envolve condensação aldólica, onde dois compostos carbonílicos reagem entre si com subsequente eliminação de água. Neste caso as moléculas de água agem como a fonte de oxigênio para a formação do óxido metálico (Eq. 3.4) [40-44].

Em comparação com a síntese de óxidos metálicos na presença de surfactantes, a rota controlada pelo solvente é consideravelmente mais simples. A mistura reacional inicial consiste apenas em dois componentes, o precursor do óxido metálico e o solvente orgânico. O número reduzido de reagentes simplifica a caracterização da solução final da reação e a elucidação dos mecanismos da reação. A temperatura de síntese está entre $50 - 200^\circ \text{C}$, que é notavelmente mais baixo do que em outros métodos. Mas a vantagem

principal do método de síntese livre de surfactantes reside na pureza do produto.



Equações Etapas de condensação que levam a formação da ligação M-O-M em processos Sol-gel Não aquoso (Eq. 3.1) eliminação de haleto de alquila, (Eq. 3.2) eliminação de éter, (Eq. 3.3) eliminação de éster, (Eq. 3.4) condensação do tipo aldol [adaptado de 38].

A metodologia de síntese livre de surfactante tem empregado uma ampla variedade de precursores de óxidos metálicos, tais como haletos metálicos, acetatos, acetilacetatos e alcóxidos e também incluem a mistura de diferentes precursores no caso de óxidos mais complexos ou de óxidos dopados. A escolha do solvente apropriado depende principalmente de seu papel durante o crescimento da nanopartícula e também da forma desejada, assim como a composição e o produto final. Os solventes orgânicos que podem ser utilizados nesta metodologia, podem ser: contendo oxigênio - álcoois, cetonas ou aldeídos, ou livre de oxigênio - como aminas ou nitrilas com pequenas cadeias carbônicas [45].

O solvente orgânico e/ou a espécie orgânica formada durante o decorrer da reação atuam como agentes estabilizantes, pois se ligam à superfície da partícula limitando o crescimento do cristal e influenciando a morfologia, sem o agravante de influenciar na toxicidade da superfície das nanopartículas [45].

Por fim, por meio desta metodologia tem-se que é possível controlar de forma satisfatória o tamanho e a forma, como pode ser observado na Figura

3.3, com a vantagem de não se utilizar surfactantes para direcionar o crescimento do cristal, proporcionando alto grau de homogeneidade e cristalinidade, evitando-se posteriores etapas de calcinação. O método solvotermal apresenta baixa temperatura de processamento, produzindo partículas quase-monodispersas (para que um sistema possa ser considerado monodisperso é necessário que apresente desvio padrão igual ou inferior a 5% do valor médio das partículas) com tamanhos de poucos nanômetros e excelente reprodutibilidade [38]. Uma desvantagem deste método é a possibilidade de se obter suspensões coloidais não estáveis e/ou dificuldade de redispersar o precipitado obtido em outros solventes.

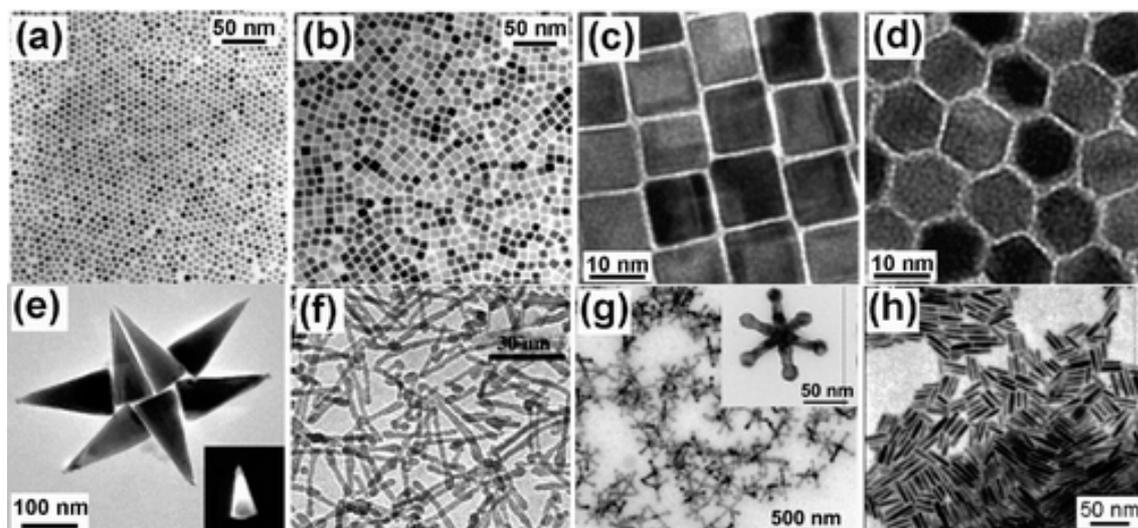


Figura 3.3 Imagens de TEM (a) nanopartículas esféricas de CoFe_2O_4 utilizadas como sementes e (b) Nanopartículas cúbicas de CoFe_2O_4 , (c) nanopartículas cúbicas e (d) nanopartículas com formato de poliedro de MnFe_2O_4 . (e) Imagem de TEM de nanocristais de ZnO com formato cônico. (f) Imagem de TEM de nanobastões de TiO_2 . (g) Imagem de TEM de multicasulos de MnO. (h) Imagem de TEM de nanobastões de óxido de tungstênio. [retirado da referência 38]

3.2 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 (Eq. 3.5 e 3.6), sendo que $u(r)$ representa uma função de Bloch modulando uma onda planar $\phi(kr)$ de um vetor de onda \vec{k} [46].

$$\Psi(r) = \phi(\vec{k}r) u(r) \quad (3.5)$$

$$u(r+n) = u(r), \quad n \text{ inteiro} \quad (3.6)$$

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 3.4), 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 [46].

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 centímetro cúbico) e pela sua mobilidade (μ). Desta forma, a condutividade poder ser expressa como a soma das condutividades elétrica dos elétrons e dos buracos (Eq. 3.7) (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.

$$\sigma = qn_e\mu_e + qn_h\mu_h \quad (3.7)$$

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 influencia de uma interação Coulombiana. O raio de Bohr de um “bulk” para um dado material, i.e., SnO₂, é representado pela equação (3.8) (ϵ representa o coeficiente dielétrico, e a carga elementar, m_e^* e m_h^* as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente).

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (3.8)$$

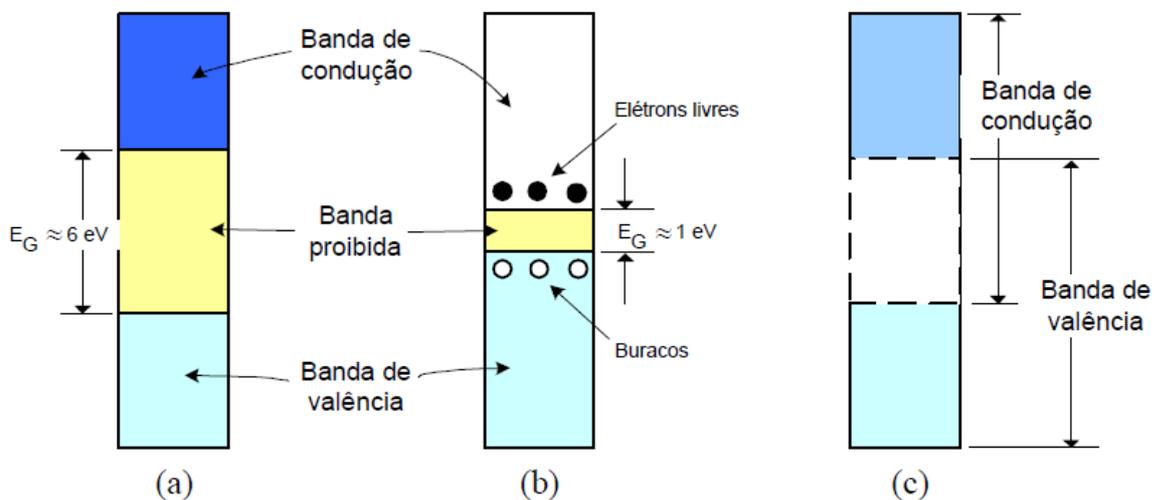


Figura 3.4 Representação esquemática da estrutura de bandas de energia para (a) um isolante, (b) um semicondutor e (c) um condutor.

3.3 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, físicas e químicas 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 efeito de quantização que podem ocorrer quando o tamanho da nanopartícula é menor que raio de Bohr do “*bulk*” (a_B), Eq. 3.9, do semiconductor, quando comparado para um mesmo material. Por exemplo, o raio de Bohr (a_B) para o SnO_2 é 2,7 nm, quando os nanocristais de SnO_2 são menores que 2,7 nm os efeitos da quantização podem ocorrer. A Eq. 3.10 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) [47-54].

$$l \ll R \leq a_B \quad (3.9)$$

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 Eq. 3.5 têm que satisfazer as condições de contorno abaixo (Eq. 3.10).

$$\psi(r \geq R) = 0 \quad (3.10)$$

Para nanopartículas, a distância entre os elétrons e os buracos é menor em materiais do tipo “*bulk*”, e como as interações de Coulomb entre os elétrons e buracos não podem ser negligenciadas; eles têm energia cinética

maior que em materiais do tipo “*bulk*”. 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 Eq. 3.11 [48,55,56].

$$\Delta E \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_{e^*}} + \frac{1}{m_{h^*}} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (3.11)$$

A Eq. 3.11 é uma aproximação analítica para a primeira transição eletrônica de um éxciton, que pode ser descrita pelo Hamiltoniano do hidrogênio, Eq. 3.12.

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_{e^*}} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{h^*}} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad (3.12)$$

Na Eq. 3.11 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. Consequentemente, 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 com um deslocamento para o azul no início da absorção da luz que é observado com a diminuição do diâmetro das partículas, conforme ilustrado na Figura 3.5. Além disso, as bandas de valência e de condução em materiais nanocristalinos consistem de conjuntos discretos de níveis eletrônicos [57].

A Eq. 3.11 não leva em conta uma série de outros feitos importantes observados em nanocristais 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 nanocristais 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 Eq. 3.11 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 NPs semicondutores.

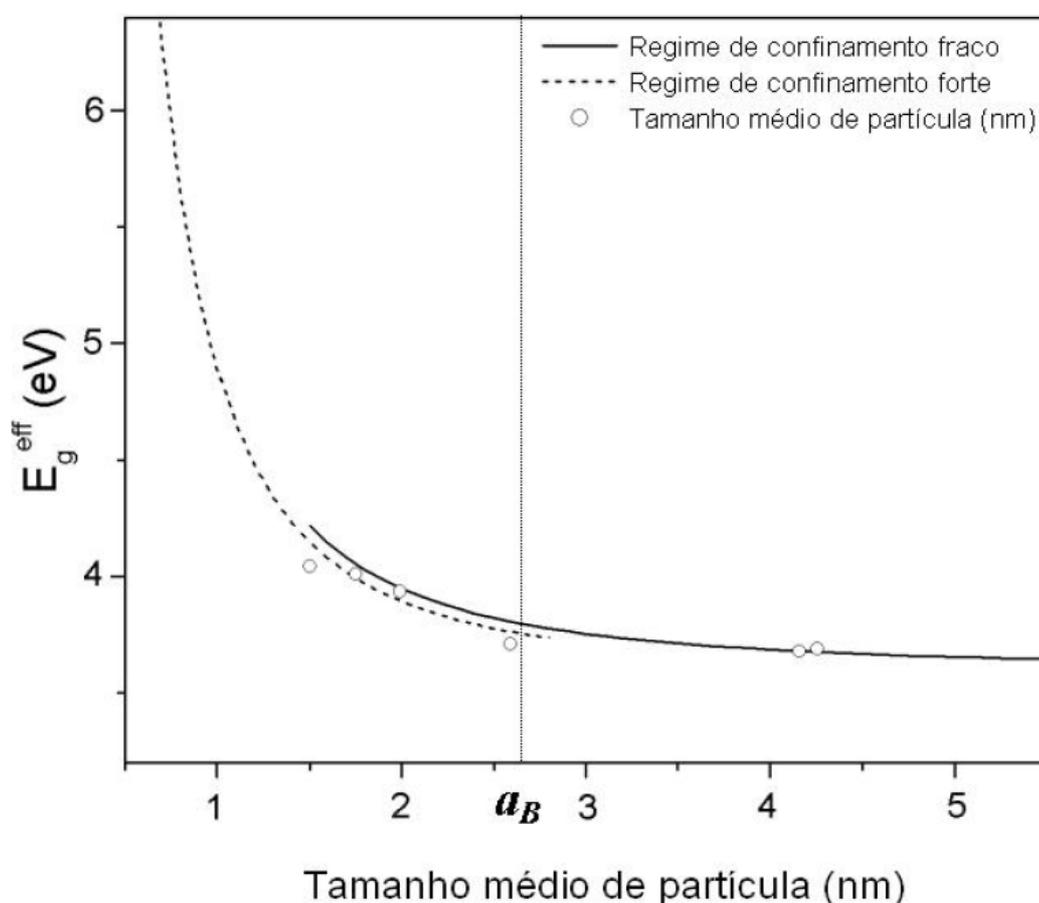


Figura 3.5 Comportamento da energia da banda proibida em relação a variação no tamanho médio de partícula, sendo a_B o raio de Bohr do SnO_2 [57].

3.4 Mecanismos de Transporte de Carga: *Variable Range Hopping* (VRH)

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.

Em 1968 Mott notou que a temperaturas suficientemente baixas, a condução resultava de estados cujas energias estavam concentradas numa banda rasa próximo ao nível de Fermi, demonstrando que havendo uma densidade de estados não nulos no nível de Fermi, a resistividade elétrica apresentava um comportamento universal descrito pela equação abaixo (Eq. 3.13) [58].

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}] \quad (3.13)$$

Sendo ρ_0 um fator pré-exponencial e T_0 um termo relacionado à densidade de estados no nível de Fermi e ao raio de localização próximo ao nível de Fermi.

Assim, o mecanismo de transporte chamado “*variable range hopping*” (VRH) aparece, no qual o transporte dos portadores não ocorre 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. A Figura 3.6 ilustra este mecanismo de transporte. A Eq. 3.13 é conhecida como Lei de Mott [58].

Em óxidos metálicos condutores dopados, as impurezas provocam perturbações locais na rede cristalina, sendo o potencial elétrico da mesma substituído pelo potencial elétrico do dopante, gerando desordem no sistema. Desta forma, há formação de estados localizados que aprisionam as cargas, cujas características de transporte dependeram de sua energia e quantidade destes estados. Com efeito, os estados localizados ocupam um espaço finito chamado de comprimento de localização (a). A lei de Mott descreve o tunelamento, ou saltos, dos portadores de carga em intervalos variáveis, deste que estejam dentro da faixa de energia ΔE (Figura 3.6), uma vez que o modelo

considera uma densidade de estados ($N(E_F)$) constante. Nos anos seguintes, usando-se o método de percolação, pesquisadores derivaram um forma geral para Lei de Mott (Eq. 3.14).

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_d/T)^{1/1+d}] \quad (3.14)$$

Sendo d fator dimensional para cada sistema (bidimensional: $d = 2$; tridimensional: $d = 3$), $T_3 = \beta/(K_B N(E_F) a^3)$ e $T_2 = \beta'/(K_B N(E_F) a^2)$ ($\beta = 21,2$ e $\beta' = 13,8$), $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi e a o comprimento de localização.

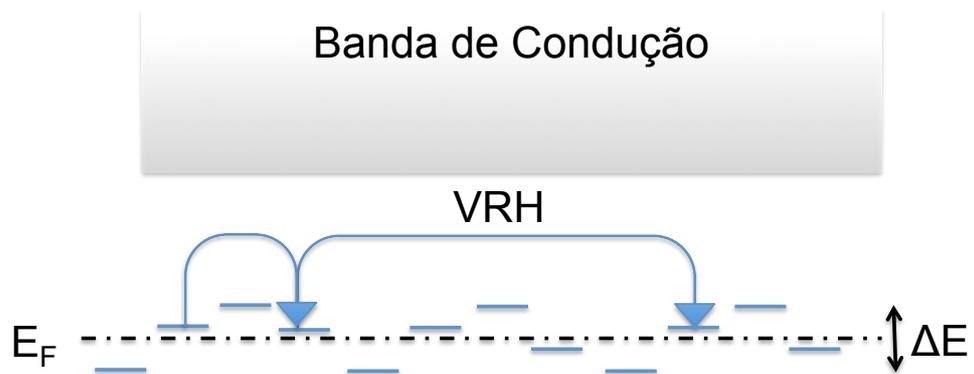


Figura 3.6 Representação esquemática do mecanismo de transporte de carga VRH.

3.5 Propriedades dos TCOs

Os TCOs são condutores de eletricidade, quer devido a defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio ou metais intersticiais) ou devido a presença de dopantes extrínsecos (geralmente um metal de maior valência). A concentração de dopante extrínseco dos TCOs varia em torno 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 altamente dopados, fatores como a não parabolicidade da banda de condução e formação de “*clusters*” impuros tem impacto significativo no processo de espalhamento [59]. Tipicamente, o mecanismo de espalhamento dominante pode ser revelado a partir da dependência da mobilidade Hall com a temperatura [60-62].

Em TCOs, 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 [63]. A concentração dos portadores versus a sua dependência da mobilidade mostrou duas regiões distintas: (i) em concentrações inferiores $(9-10) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a mobilidade aumentou com a concentração dos portadores e (ii) n acima de $(9-10) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 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 3.7(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 [64].

Em suma, segundo Hamberg e Granqvist, os TCOs satisfazem três condições [65].

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 semiconductor 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.
3. 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.

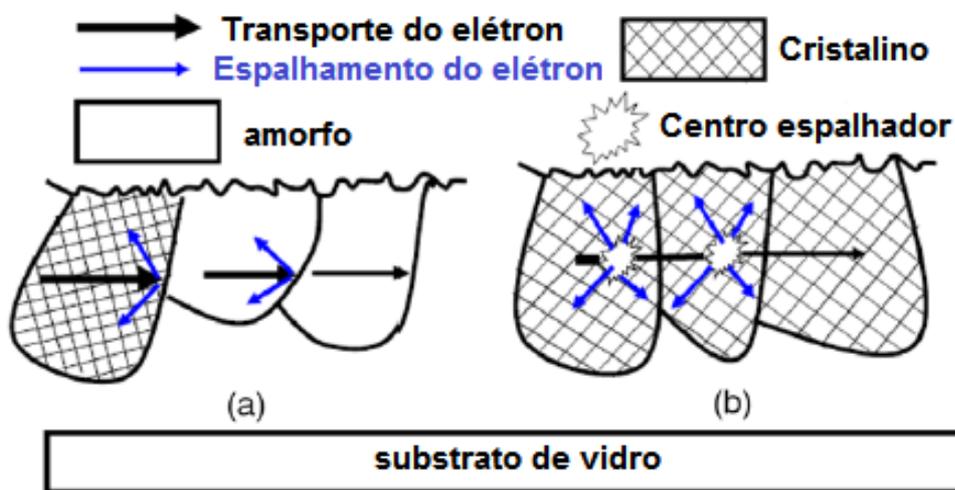


Figura 3.7 Representação esquemática do (a) espalhamento por contorno de grão e (b) do espalhamento por impureza ionizada. Adaptado de [66].

3.6 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 [67].

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 3.8, 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 Eq. 3.15, sendo *A* é a área da seção transversal do condutor, já que as dimensões da amostra são conhecidas.

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (3.15)$$

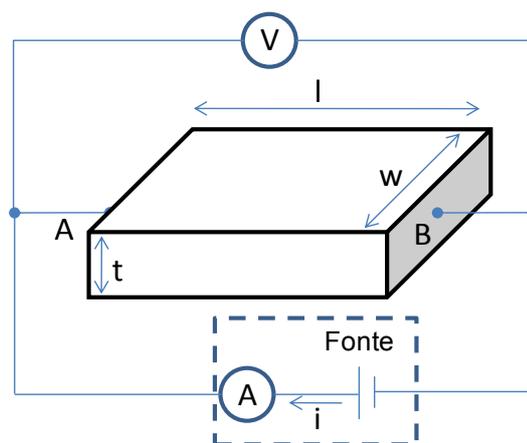


Figura 3.8 Representação esquemática da montagem do sistema para o método de medida de resistência elétrica de duas pontas.

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:

$$R_t = \frac{V}{i} = 2R_c + R_{pr} + R_a \quad (3.16)$$

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 Eq. 3.16. 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 resistência elétrica (abaixo de $1\text{M}\Omega$).

A Figura 3.9 é uma representação esquemática de como as pontas estão distribuídas ao longo da amostra.

Utilizando-se o arranjo da Figura 3.9, a resistividade elétrica é dada pela Eq. 3.17 para filmes finos onde a espessura é muito menor que a distância entre os terminais ($e \ll s$).

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} eR \quad (3.17)$$

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. O método da sonda quatro pontas tem sido usado para caracterização elétrica de filmes finos e ultrafinos de materiais condutores e semicondutores [68-70].

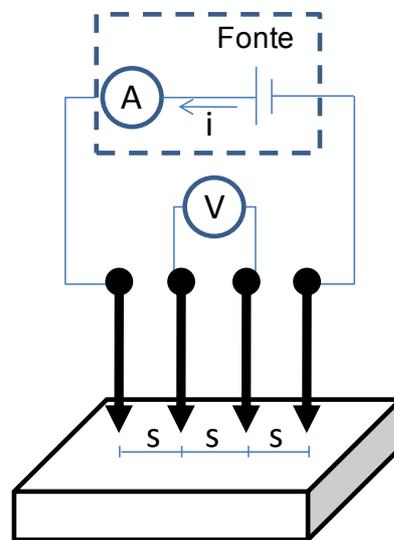


Figura 3.9 Esquema mostrando o contato de uma sonda de quatro pontas sobre uma amostra. Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

3.7 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 [71].

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 3.10. Devido a esse campo, as cargas sofrerão a ação de uma força magnética dada pela Eq. 3.18.

$$\vec{F}_B = q\vec{v}_d \times \vec{B} \quad (3.18)$$

Como \vec{v}_d e \vec{B} são perpendiculares, pode-se escrever Eq. 3.19:

$$F = qvB \quad (3.19)$$

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

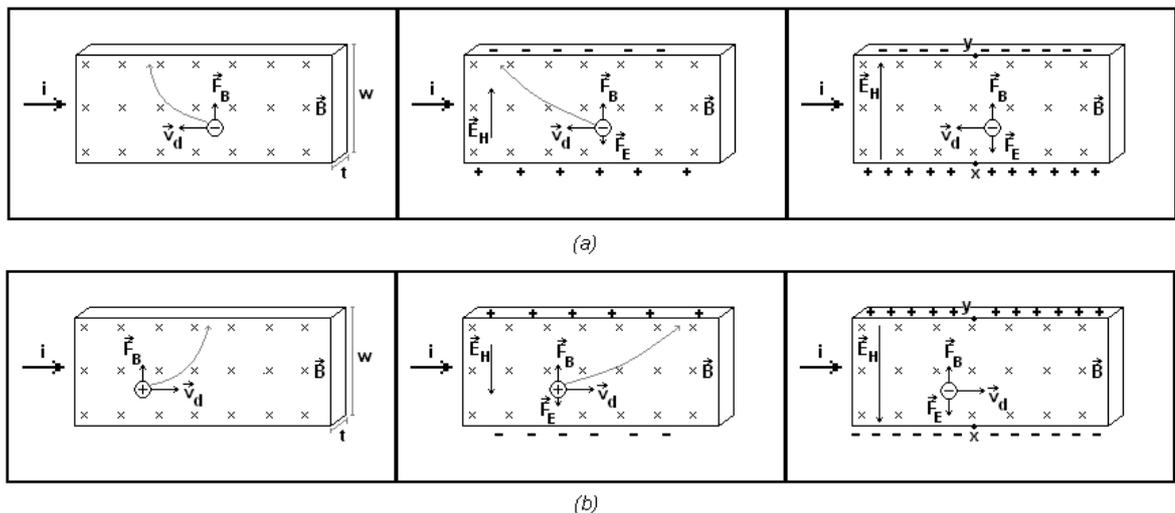


Figura 3.10 Representação esquemática ilustrando o Efeito Hall para (a) elétrons e (b) para buracos. O sentido da corrente adotado é o usual.

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 Eq. 3.20.

$$\Delta V_H = E_H w \quad (3.20)$$

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 Eq. 3.21:

$$\vec{F}_E = -\vec{F}_B \Rightarrow \vec{E}_H = -\vec{v}_d \times \vec{B} \Rightarrow E_H = v_d B \quad (3.21)$$

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 Eq. 3.22.

$$\therefore \frac{\Delta V_H}{w} = \frac{i}{wtne} B \Rightarrow n = \frac{iB}{et\Delta V_H} \quad (3.22)$$

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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. A condução elétrica do SnO_2 puro está relacionada ao desvio estequiométrico 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 [72].

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 cristais estequiométricos, 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, que por ser Sn^{+2} ou Sn^{+4} . 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 ser doadores ou aceitadores de elétrons [80]. 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 [14-23]. 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 [73,74].

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 a introdução de nanoporosidade que é importante para células fotovoltaicas e sensores. Além disso, inserir nanopartículas de óxidos metálicos em diferentes matrizes orgânicas, tais como poliuretanos e polímeros condutores oferecem um meio versátil para melhorar o desempenho de nanocompósitos e materiais leves [33].

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 [14-23].

Neste contexto, muitos trabalhos têm reportado a síntese e caracterização de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (“*Antimony-doped Tin Oxide*” - ATO) depositados por “*spray-pyrolysis*” e CVD (“*Chemical Vapor Deposition*”), por exemplo [14-23]. 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 por técnicas de deposição convencionais, utilizando suspensões de nanopartículas com formas controladas [38, 75].

Conforme exposto anteriormente, o foco deste trabalho é estudar os mecanismos de transporte de carga em duas microestruturas diferentes e a fim de se obter essas estruturas, utilizou-se dois métodos de produção de filmes ultrafinos nanoestruturados: (i) deposição a partir de uma suspensão coloidal de nanocristais (“*Colloidal Deposition Process*” – CDP) e (ii) deposição por descarga de elétrons pulsado (“*Pulsed Electron Deposition*” – PED). Para ambos, os blocos de construção e a distribuição do antimônio são muito importantes para determinação do mecanismo de transporte. Primeiramente, vamos discorrer sobre os nanocristais de ATO ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) e em seguida acerca da técnica de deposição por PED.

Acerca do crescimento de nanocristais de ATO sintetizados por rotas solvotermiais, 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 [76]. Essa metodologia permite uma medida quantitativa indireta da distribuição espacial do dopante. O autor reporta que o aumento da concentração de Sb causa a diminuição do tamanho do domínio cristalino que é explicado pela redução da energia superficial da partícula devido à substituição de íons superficiais por íons de dopantes. Assim, ele sugere que a adição de Sb modifica a energia superficial do SnO_2 , 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, a 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. Ademais, Stroppa demonstra que existe a ocorrência de mecanismo de crescimento por coalescência orientada durante a etapa de 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 [76-78]. A Figura 4.1 ilustra os resultados obtidos por Stroppa.

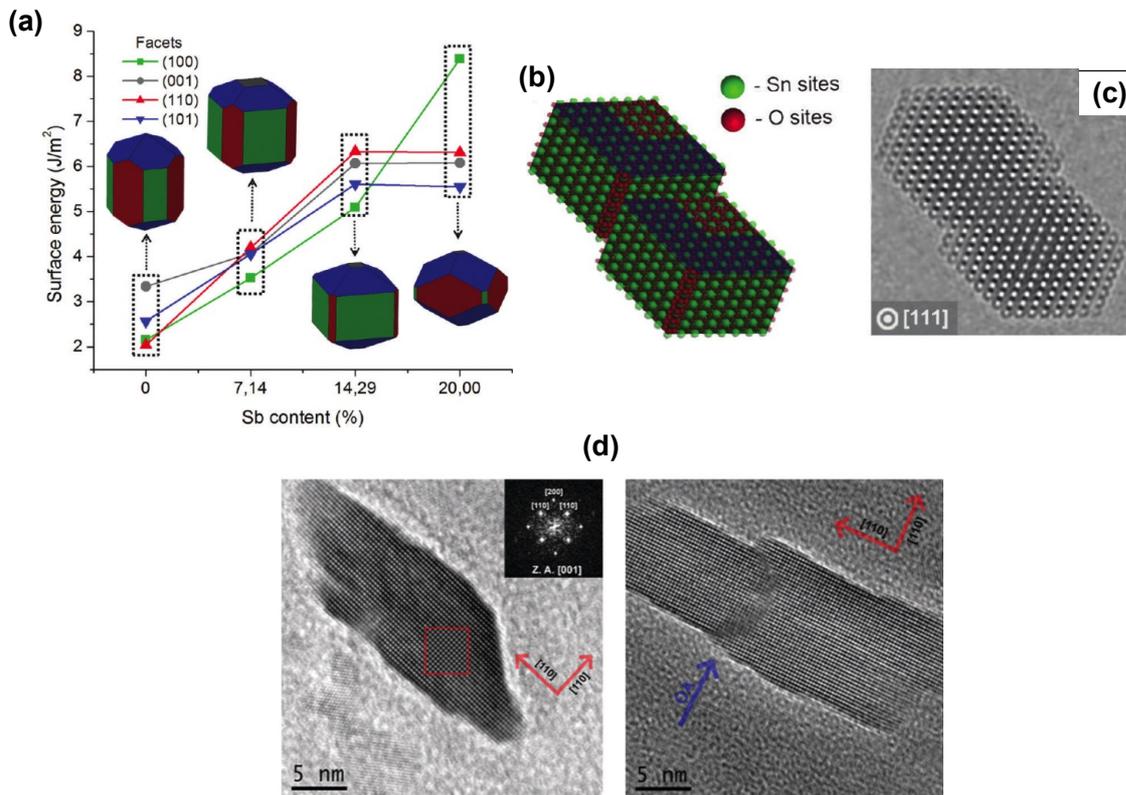


Figura 4.1 (a) Dependência da forma dos nanocristais de ATO em função da concentração de Sb, (b), (c) e (d) crescimento por coalescência orientada [adaptado de 76-78].

Ademais, a técnica utilizada para obtenção dos filmes ultrafinos é o controle do processo de deposição de suspensões coloidais de nanocristais, chamado de processo de deposição coloidal (CDP). Essa técnica é baseada na acomodação das interações eletrostáticas entre as partículas e um substrato, com auxílio de uma técnica bem difundida no setor industrial; “*dip-coating*”. A deposição via “*dip-coating*” consiste de um motor de passo, que ao se 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. Desta

forma, a espessura dos filmes pode ser controlada através da velocidade de retirada do substrato, pela viscosidade da solução e pelo número de camadas.

Outro técnica interessante para obtenção de filmes ultrafinos é a deposição por descarga de elétrons (PED). De forma simplificada, a técnica de deposição por PED consiste de uma câmara com pressão controlada contendo um canhão de elétrons, uma entrada de oxigênio, um alvo (neste trabalho, uma pastilha cerâmica) e o substrato onde será depositado o filme ultrafino. Uma descarga de elétrons é gerada entre o canhão (cátodo) e o tubo de entrada de oxigênio (ânodo), essa descarga atinge o alvo, retirando material do mesmo (pluma) e depositando-o sob o substrato. As características do filme obtido podem ser controladas em função dos seguintes parâmetros: (a) pressão parcial de O_2 câmara, (b) número, intensidade e frequência das descargas elétricas, (c) composição química e densidade do alvo e (d) temperatura do substrato durante o processo de deposição. A Figura 4.2 ilustra uma representação esquemática simplificada de um equipamento para deposição por PED. A grande vantagem de utilização desta técnica está na transferência da composição química dos alvos para os filmes finos depositados, além de filmes altamente compacto (>90% de taxa de densificação).

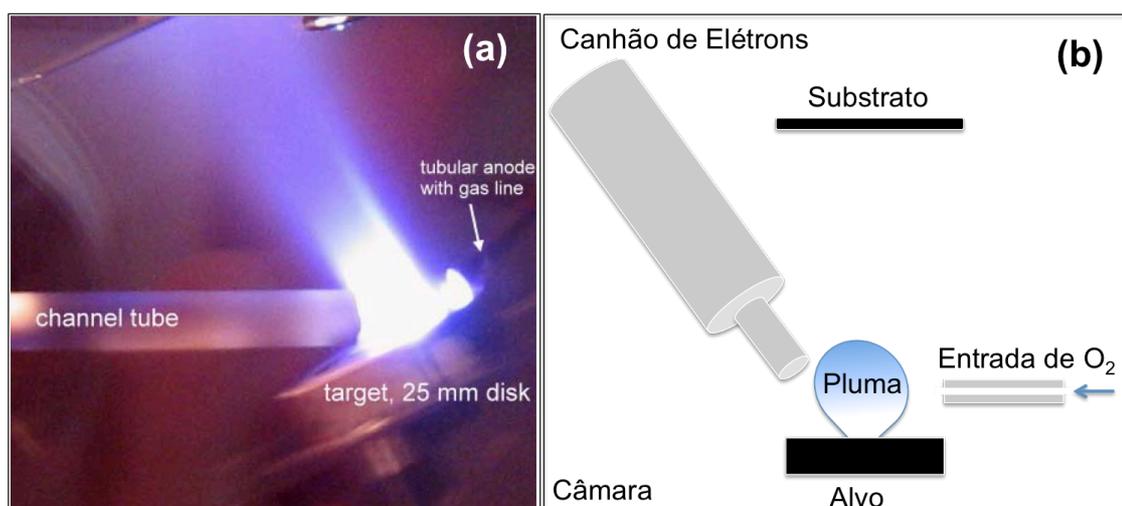


Figura 4.2 (a) Imagem interna de um equipamento de PED e (b) a representação esquemática do processo de deposição.

Até o momento, não há relatos na literatura acerca da obtenção de filmes finos do sistema $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ por esta técnica. Entretanto, outros TCOs já foram produzidos e as características os filmes obtidos será revisada aqui.

Nistor e colaboradores produziram e investigaram filmes finos de óxido de zinco, titanato zirconato de estanho (ZST), titanato de bário estrôncio (BST) e óxidos bio-compatíveis focando em dois aspectos destes, sua morfologia superficial e sua composição química [79]. Os autores reportam que quando os parâmetros de deposição são otimizados para cada óxido, é possível obter filmes densos, com baixa rugosidade e nanoestruturados, sendo a composição dos alvos transferida para os filmes – mesmo no caso de óxidos com composição complexa.

Sing e colaboradores investigaram a formação de filmes finos de ZnO e $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ e a relação da estrutura superficial destes com os parâmetros de deposição [80]. Os autores reportaram resultados semelhantes aos do Nistor, sendo que as condições para obtenção de um filme de alta qualidade (denso e de baixa rugosidade) são altamente dependentes da densificação e composição dos alvos.

A Figura 4.3 ilustra micrografias de SEM de um filme de ZnO e de $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ obtidos por PED. A imagem observada na Fig. 4.3 representa uma estrutura superficial típica para filmes produzidos por esta técnica.

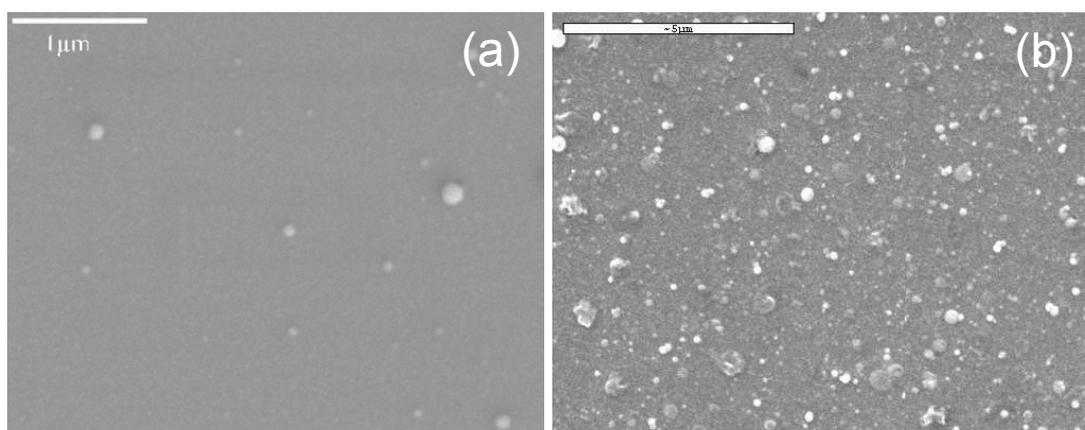


Figura 4.3 (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme fino de ZnO e de (b) $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ obtidos por PED. [Adaptado de 79 e 80]

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.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os seguintes reagentes e materiais foram utilizados neste trabalho.

Reagentes da Sigma-Aldrich (utilizados como recebidos):

- cloretos de estanho e antimônio, pureza: 99,9%;
- álcool benzílico anidro, pureza: 99,8%;
- oleil amina, pureza: 70,0%;
- ácido oleico, pureza: 98,0%;
- Óxido de estanho (IV), pureza: 99,9%;
- Óxido de Antimônio (III), pureza: 99,9%.

Reagentes da J. T. Baker (utilizado como recebido):

- Tetrahidrofurano (THF) - Tedia, pureza: 99%;
- Álcool Isopropílico.

Materiais utilizados:

- Substratos de vidro (“*Gorilla Glass*®”);
- Reator de vidro (SCHOTT DURAN®);
- Peneira de aço malha 100.

5.1 Síntese dos nanocristais de óxidos metálicos

A síntese das NP foi realizada pelo método solvotermal, sem adição de água, sendo esta iniciada em uma caixa seca sob atmosfera controlada. Os nanocristais de ATO foram obtidos por síntese não-aquosa em álcool benzílico [81]. 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 cloreto de estanho e com cloreto de antimônio em um reator de vidro contendo 40 mL

de álcool benzílico anidro. A concentração dos reagentes foi mantida constante e na ordem de mmol/L, as proporções dos precursores foram calculadas a fim de se obter dopagem de 9% 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. Para se purificar os nanocristais, os mesmos foram coletadas por centrifugação, e lavados duas vezes com THF. Finalmente, foi obtida uma suspensão coloidal estável adicionando-se oleilamina, um surfactante não-iônico, à mistura de nanocristais com THF a uma razão de aproximadamente três moléculas de surfactante para cada nanopartícula. A Figura 5.1 ilustra um esquema geral para síntese não-aquosa. Desta forma, foi obtido a suspensão coloidal utilizada para deposição dos filmes ultrafinos por CDP.

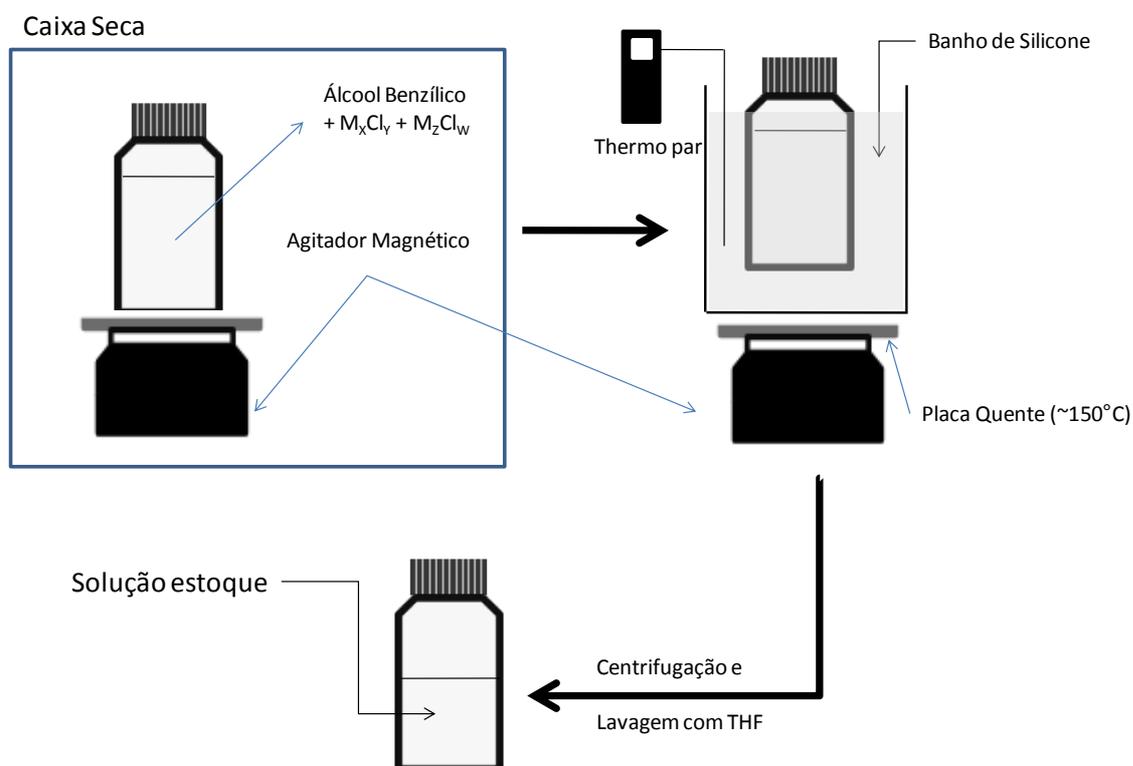


Figura 5.1 Esquema geral para síntese não-aquosa de nanopartículas de óxidos metálicos para o método solvotermal.

5.2 Preparação dos alvos de ATO para PED

Os alvos cerâmicos de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ foram preparados via reação no estado sólido de seus respectivos óxidos a $1.300\text{ }^\circ\text{C}$ [82]. Desta forma, 15,07 g de óxido de estanho, óxido de antimônio e 50 mL álcool isopropílico foram misturados em um Becker por um ultrassom de ponta (Sonics Ultrasonic Processos, modelo GE 760 - 750 Watt, acoplado à uma ponta modelo CV33) por 15 minutos, a fim de se obter uma mistura homogênea entre os óxidos. As quantidades de óxido de antimônio foram calculadas para cada dopagem pretendida, ou seja, para 4%, 8%, 12% e 18%. Essa foi vertida em um recipiente de vidro pré-aquecido a 120°C e secada em uma estufa por 12h a mesma temperatura, para eliminar todo álcool utilizado na etapa anterior e evitar uma possível separação de fase entre os óxidos. Então, o pó seco foi processado em um almofariz e peneirado em uma peneira de malha 100. Em seguida, este foi prensado em uma prensa uniaxial a 95 MPa. A pastilha obtida da prensagem foi tratada termicamente a 1.300°C por 10h, com taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, resultando em um alvo cerâmico de ATO com densidade de aproximadamente 58%. A Figura 5.2 ilustra esse método de preparação. A preparação do alvo de SnO_2 puro foi realizada da mesma forma.

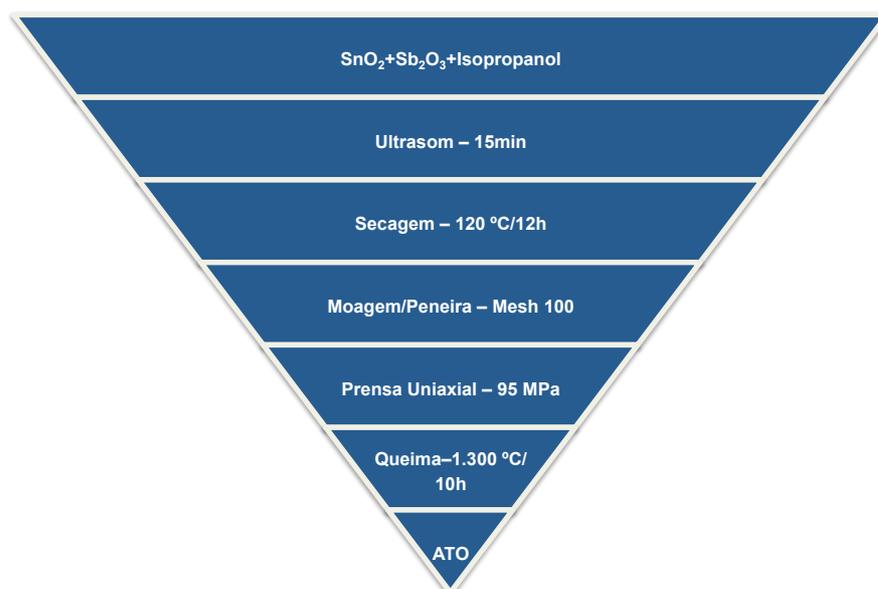


Figura 5.2 Esquema de preparação dos alvos de ATO para o PED.

5.3 Deposição dos filmes finos

5.3.1 Processo de Deposição Coloidal (CDP)

O método consiste de três etapas: na primeira etapa, tem-se a funcionalização do substrato, 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 suspensão coloidal estável de nanocristais de ATO, a fim de que as nanopartículas interajam com o substrato e se auto-organizem sob o mesmo. A concentração das suspensões foi mantida a 16 mg/mL. O substrato foi então retirado sob velocidade controlada da solução: 5 mm/s, 32,5 mm/s e 60 mm/s. Esta segunda etapa consiste do método de deposição por “*dip-coating*”. Finalmente, o filme foi tratado por métodos de “tratamento térmico rápido” (“*Rapid Thermal Annealing*” - RTA) com fluxo 20 SCCM de O_2 para remoção da camada orgânica e para obtenção de um filme fino homogêneo [81]. Os filmes foram tratados termicamente a 600°C , 700°C e 800°C com taxas de aquecimento de $200^{\circ}\text{C}/30\text{s}$. A Figura 5.3 ilustra a representação esquemática do CDP.

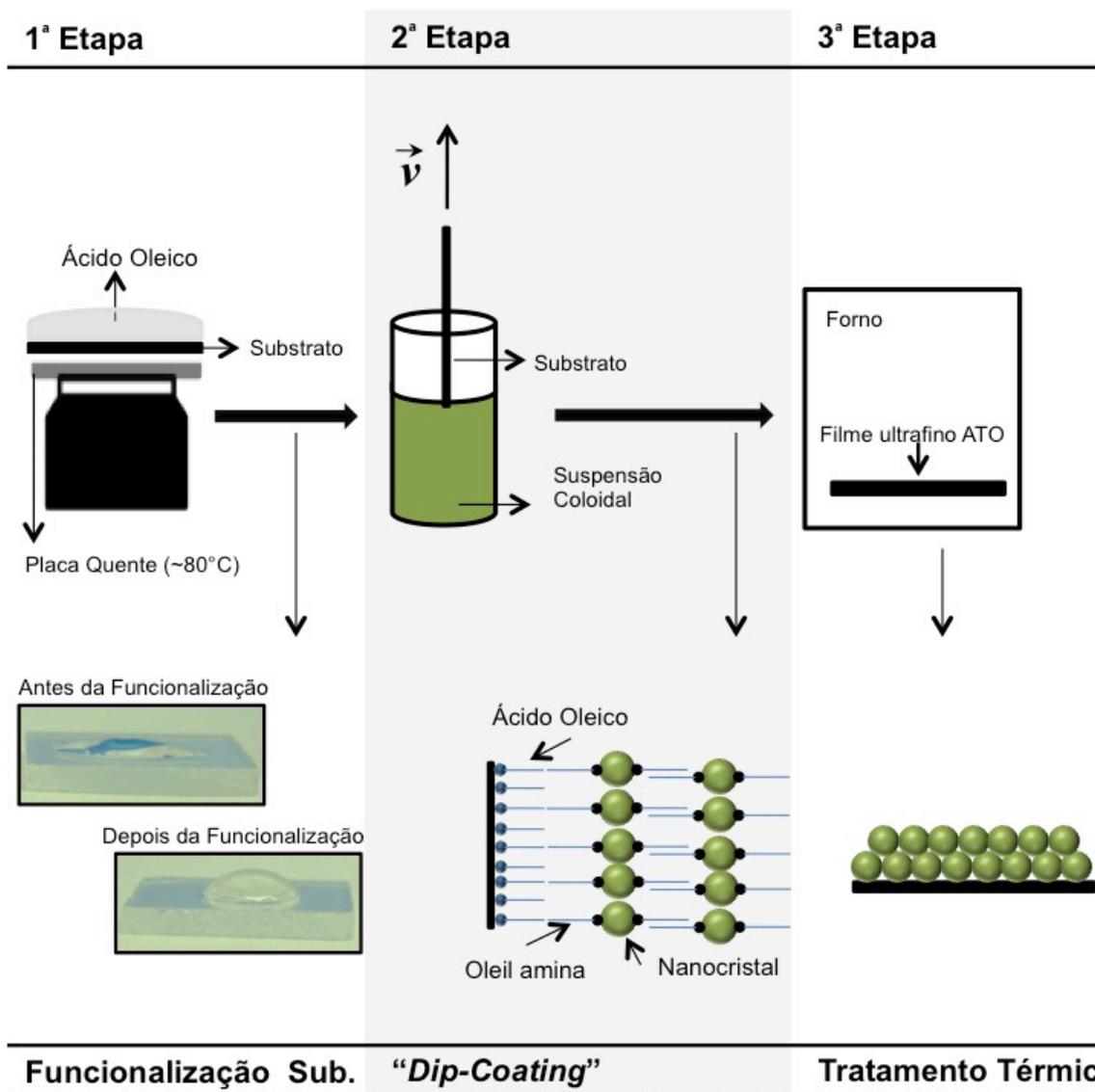


Figura 5.3 Representação esquemática do processo de deposição coloidal. Na primeira etapa, a inserção ilustra uma gota de água sob um substrato não funcionalizado e outro funcionalizado. Na segunda etapa, a inserção representa a interação eletrostática entre a capa das NPs e o substrato funcionalizado com ácido oleico. Na terceira etapa, a inserção representa um filme fino após a eliminação dos compostos orgânicos, oleil amina e ácido oleico.

5.3.2 Deposição por descarga de elétrons (PED)

Os filmes ultrafinos foram obtidos conforme representado pela Fig. 4.2, sendo que o alvo de ATO utilizado foi preparado como descrito no item 5.2, o substrato de vidro (Gorilla Glass®) a temperatura ambiente, nas seguintes condições e utilizando um equipamento da Neocera, modelo PLD-PED System JP828/06:

- Voltagem do Canhão de Elétrons: 16 KV;
- Pressão parcial de O₂ na câmara: 4,8 mtorr;
- Número de pulsos: 2.000;
- Frequência dos pulsos: 5 Hz.

Após as deposições, as amostras foram submetidas às mesmas condições de tratamento térmico dos filmes depositados via CDP, a 600°C, 700°C e 800°C com taxas de aquecimento de 200°C/30s.

5.4 Caracterizações

Existem várias técnicas para caracterizar suspensões coloidais e filmes finos, com relação à sua composição, estrutura, forma e propriedades elétricas. Neste trabalho, foram utilizados: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), Termogravimetria Analítica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), microscopia de força atômica (AFM), Elipsometria, método da sonda quatro pontas e medidas de efeito Hall.

Sendo assim, DRX foi utilizada para a verificação da cristalinidade e das fases existentes no material, assim como, para obter uma estimativa do tamanho médio dos nanocristais utilizando a equação de Debye-Scherrer. HRTEM foi utilizada para o estudo do tamanho e cristalinidade das partículas obtidas. Esta técnica é uma ferramenta necessária e primordial para caracterizar materiais nanoestruturados, e sua vantagem principal é prover uma imagem real, formada da interação de elétrons colimados com a amostra,

sendo importante a análise visual das suspensões a serem utilizadas para obtenção dos filmes finos. TGA tem como finalidade a determinação da quantidade de matéria orgânica na superfície dos nanomateriais. FEG-SEM e AFM têm como finalidade a caracterização superficial dos filmes finos e identificar se as condições de deposição estão adequadas para a obtenção de filmes homogêneos e isentos de trincas. FEG-SEM e Elipsometria foram utilizados para verificação da espessura dos filmes. O método da sonda quatro pontas e as medidas de efeito Hall em função da temperatura auxiliam na compreensão dos mecanismos de transporte de carga dos filmes de TCOs.

5.4.1 DRX

As amostras foram analisadas por DRX no intervalo 2θ de 20 a 100° com passo de varredura de 0,02° e radiação $\text{CuK}\alpha$ (Rigaku D/MAX 2500 PC, com anodo rotatório operando a 150 kV e 40 mA; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Para estudo dos nanocristais que foram utilizados no método CDP, foram realizadas difratogramas do pó antes e após tratamento térmico, sendo que as amostras foram secas numa placa quente a 100°C por duas horas e uma fração delas calcinada a 500°C/2h. As pastilhas cerâmicas e os filmes obtidos por PED foram avaliadas assim como retirados do tratamento térmico. Além disso, foi utilizado a fórmula de Debye-Scherrer (Eq. 5.1) para se estimar o tamanho médio dos domínios cristalinos t .

$$t = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

sendo λ o comprimento de onda dos raios-X, β a largura a meia altura do pico de difração e θ o ângulo de Bragg.

5.4.2 HRTEM

As amostras para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução foram preparadas pela deposição de 10 μ L da suspensão coloidal de nanocristais de ATO em telas de cobre com filme de carbono amorfo previamente preparadas para tal. Além disso, o microscópio TECNAI F20, da FEI, foi operado a 200 kV.

5.4.3 FEG-SEM

Para obtenção das imagens superficiais e da seção transversal dos filmes foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo Inspec F50, da FEI, foi utilizado.

Por tratarem-se de filmes ultrafinos com resistência elétrica superficial elevada, para obtenção das imagens topográficas os mesmos foram preparadas utilizando-se o seguinte procedimento. Primeiramente, foram depositadas sob as amostras, por evaporação metálica, trilhas de prata e, em seguida, as mesmas foram coladas nos porta-amostras do microscópio com tinta condutiva de prata. Por fim, o contato elétrico entre as trilhas, a amostra e o porta-amostra foi fechado utilizando-se a tinta condutiva de prata. Assim, a região entre as trilhas metálicas foi analisada. A Figura 5.4 mostra um esquema de como as amostras foram montadas e a região de análise.

Já para obtenção das imagens da seção transversal, foi utilizado duas amostras, sendo que as mesmas foram coladas com resina epóxi e embutidas em um tudo de plástico de forma que as parte contendo os filmes de ATO ficassem de frente um para o outro. Após a completa cura da resina, o tubo de plástico foi retirado e uma fatia de aproximadamente 5mm foi feita. Em seguida, esta foi polida com lixa de gramatura 1200 e depois com pasta de diamante contendo partículas de 1 μ m. Após o polimento, foram evaporadas trilhas metálica de prata de forma a estarem perpendiculares a menor seção da amostra. Com auxílio de tinta condutiva de prata, a fatia foi colada no porta-

amostra, assim como o contato elétrico entre a fatia, o porta-amostra e as trilhas metálicas. A Figura 5.5 ilustra um esquema do resultado final desse procedimento e a região que foi analisada.

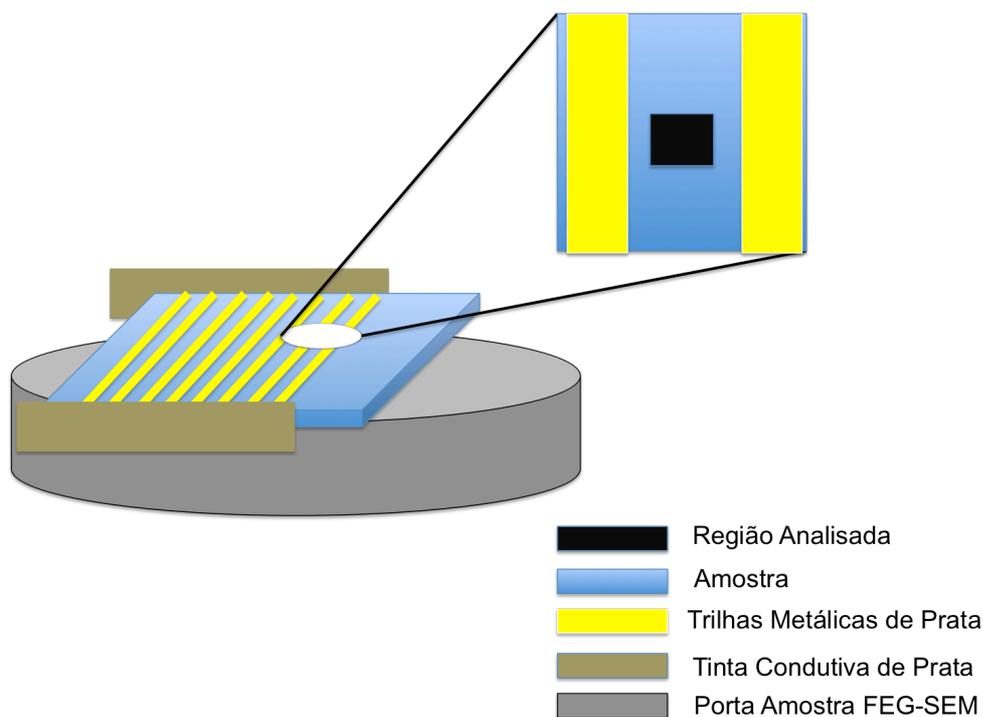


Figura 5.4 Esquema de montagem das amostras para obtenção das imagens topográficas por FEG-SEM.

5.4.1 AFM

As imagens obtidas por microscopia de força atômica foram feitas utilizando-se um equipamento da Nanosurf AG, modelo FlexAFM, com capacidade de varredura de 10 μm por 10 μm . Além disso, foram utilizadas ponteiros Tap 300 Al-G em modo de contato. As amostras foram utilizadas assim como retiradas do tratamento térmico.

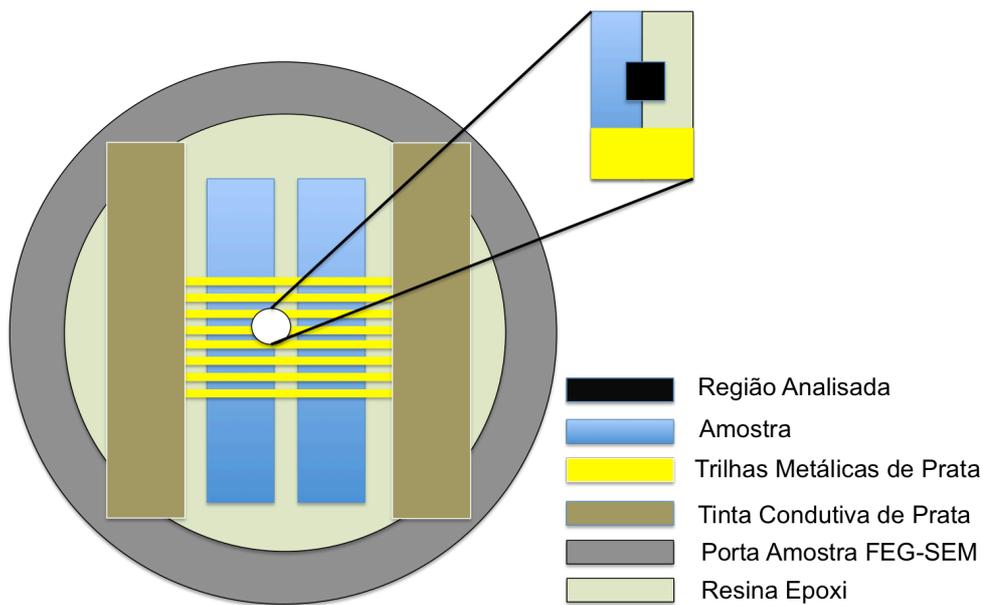


Figura 5.5 Representação esquemática da montagem da amostra para obtenção das imagens da seção transversal dos filmes de ATO.

5.4.2 Elipsometria

As medidas de elipsometria foram realizadas utilizando um equipamento da Rudolph Technologies, modelo Auto EL, com laser de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm) e ângulo de incidência de 70° . As amostras foram utilizadas assim como retiradas do tratamento térmico. Para os cálculos dos fatores de empacotamento (f), utilizou-se a seguinte equação [83].

$$f \frac{n_b^2 - n^2}{n_b^2 + 2n^2} + (1 - f) \frac{1 - n^2}{1 + 2n^2} = 0 \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Sendo n_b o índice de refração do SnO_2 ("bulk") e n o índice de refração da amostra.

5.4.3 Caracterização das propriedades de transporte de carga

Para as caracterizações elétricas, os contatos metálicos nas amostras foram preparadas utilizando uma evaporadora Edwards 605, e estes foram micro-fabricados com mascaras tipo sombra. Para esses contatos, dois metais, índio e prata, na razão 1:1 foram utilizados, evaporando-se 25 nm de índio e depois 25 nm de prata. Após este processo, as amostras foram preparadas para serem colocadas dentro dos criostatos para caracterização elétrica. A Figura 5.6 mostra um esquema de preparação das amostras para serem colocadas no criostato. 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.

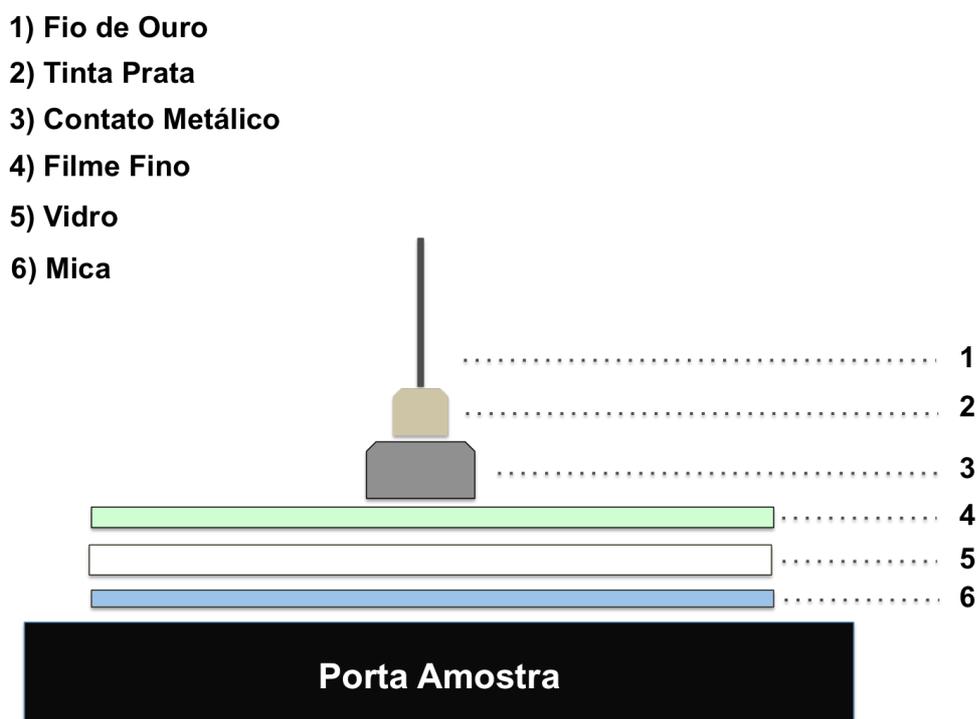


Figura 5.6 Esquema de preparo de amostra para caracterização das propriedades de transporte de carga.

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, 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 foi possível obter diretamente valores de resistividade em função da temperatura. A Figura 5.7 mostra uma representação de como se fez a montagem do sistema para medidas de resistividade elétrica em função da 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, fizeram-se medidas de efeito Hall a temperatura ambiente seguindo configuração representada na Figura 5.8. Neste tipo de medida, mantém-se a corrente a um valor constante, varia-se o campo \vec{B} aplicado e mede-se a variação da voltagem. Para realização deste experimento, utilizou um magneto da LakeShore modelo 665, uma fonte de corrente da Keithley modelo 6221 e um “*lock-in*” Signal Recovery modelo 7265.

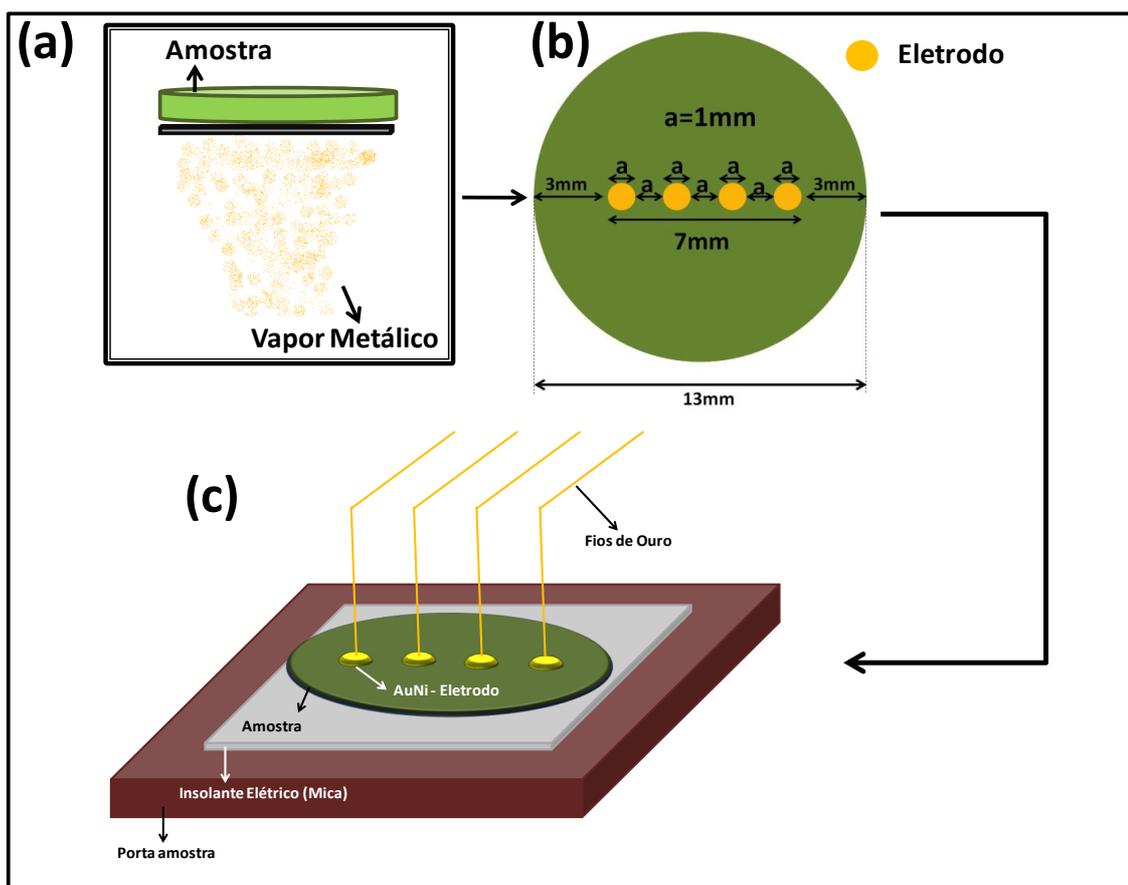


Figura 5.7 Processo de preparo dos eletrodos e configuração das sondas. (a) evaporação, (b) espaçamento dos eletrodos e diâmetro dos mesmos e (c) sistema pronto para execução das medidas.

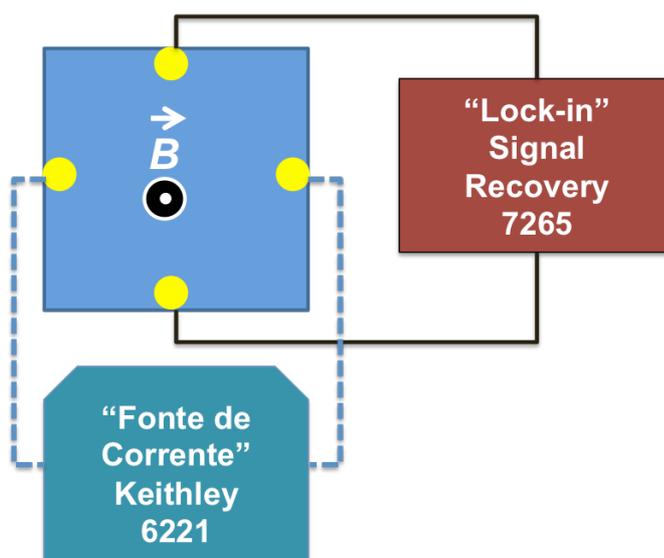


Figura 5.8 Configuração dos eletrodos para medidas de efeito Hall.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de se melhor compreender a correlação entre a microestrutura dos filmes ultrafinos do sistema ATO e sua propriedade de transporte de carga, dividir-se-á as análises em função do método de deposição. Desta forma, tem-se primeiramente (I) processo de deposição coloidal e (II) processo de deposição por PED.

6.1 (I) Processo de Deposição Coloidal

Conforme exposto na Introdução, para se estudar os filmes nanoestruturados, iniciou-se pelo método CDP utilizando-se concentrações de Sb em 9% mol e tratamentos térmicos a 500°C por 2h com taxas de aquecimento lentas (1°C/mim). A Figura 6.1 ilustra qual fragmento do fluxo de pesquisa será tratado a seguir.

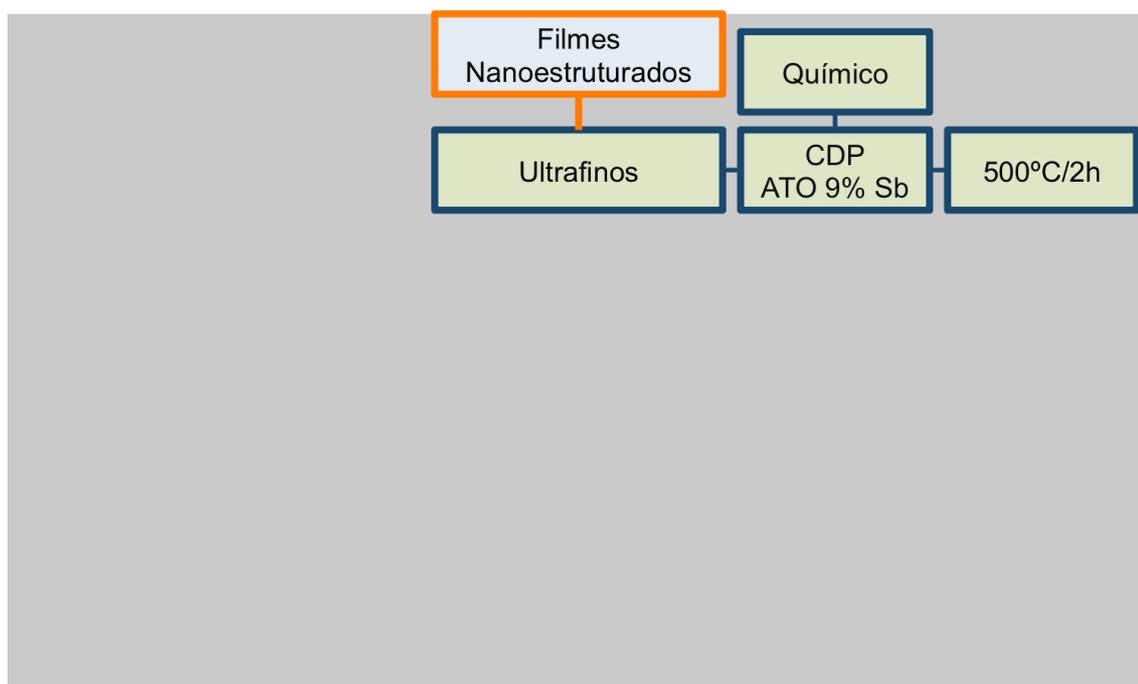


Figura 6.1 Fragmento do fluxo de pesquisa: início dos estudos dos mecanismos de transporte de carga em filmes ultrafinos nanoestruturados.

Desta forma, neste processo de deposição, as nanopartículas (NPs) são utilizados como blocos de construção para produção dos filmes ultrafinos.

Assim, começar-se-á analisando esses blocos de construção. A análise da difração de raios-X (DRX) dos nanocristais de óxido de estanho dopado e não dopado com antimônio tal como sintetizada é mostrado na Figura 6.2. O padrão de difração (Figura 6.2a) das amostras de SnO₂, dopadas com Sb e não-dopadas, correspondem com a estrutura cassiterita (PDF No. 41-1445). Além disso, a adição de antimônio não produziu qualquer outra fase cristalina (ver Figura 6.2b), indicando que uma solução sólida foi formada. O tamanho médio dos nanocristais, os quais foram obtidos a partir dos picos (110) e (101) utilizando a fórmula de Debye-Scherrer, mostrou dimensões de 5,2 e 4,9 nm, respectivamente. Após o tratamento térmico, ocorreu crescimento dos cristais (~25%), entretanto, nas amostras analisadas não foram identificadas há formação de outras fases, tal como indicado na Figura 6.2c.

A Figura 6.3 ilustra uma imagem de microscopia de transmissão em campo claro (BF-TEM) de nanopartículas de ATO cristalinas e altamente dispersas. A avaliação da distribuição de tamanho mostra partículas alongadas e bem facetadas com dimensões médias de comprimento e de largura de 6,5 nm e 4,4 nm, respectivamente, e com razão de aspecto de 1,5. Além disso, a análise HRTEM (vide imagem representativa de HRTEM e da transformada de Fourier rápida (FFT) da nanopartícula de ATO na inserção da Figura 6.3) indicou a formação de nanocristais e a análise FFT indica a orientação das partículas ao longo eixo da zona [001]. O BF-TEM e análise de HR-TEM estão em consonância com a análise de DRX, confirmando a formação de nanopartículas ATO bem cristalinas, com forma alongada.

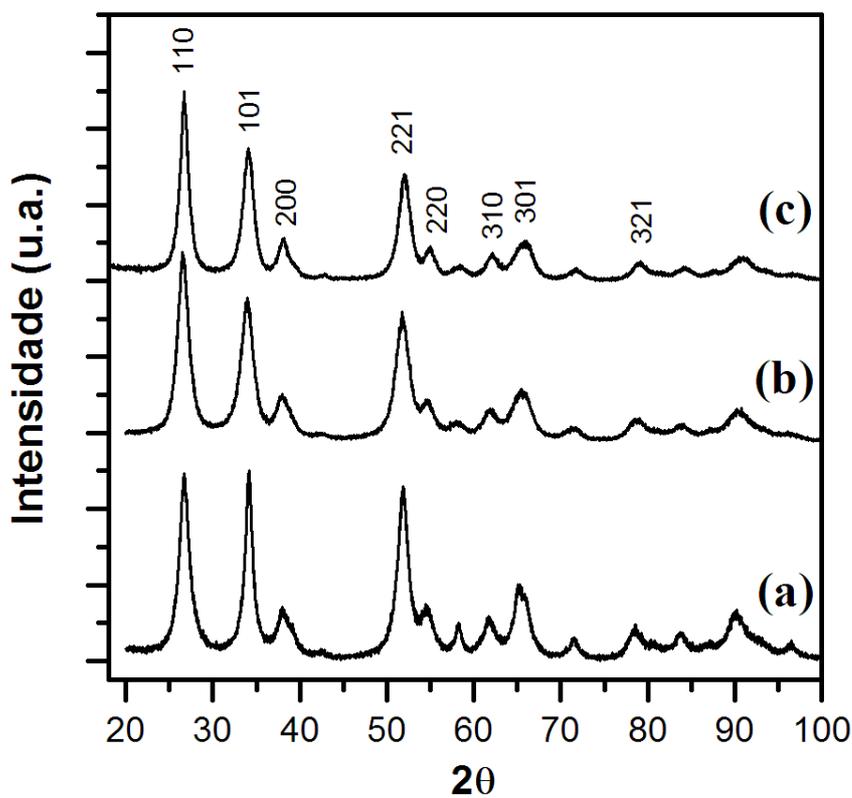


Figura 6.2 DRX do pó de nanocristais de SnO₂ (a) puro, (b) dopado com Sb (9% mol) e (c) dopado com Sb após tratamento térmicos (500°C/2h a 1°C/min).

Conforme exposto anteriormente, devido a utilização do método de síntese em meio orgânico, sem adição de água, as nanopartículas provenientes desta, mesmo após a lavagem com THF, apresentam uma camada orgânica, ou seja, moléculas orgânicas ligadas quimicamente a sua superfície [38,41]. Esta é essencial para obtenção de uma suspensão coloidal estável, assim como um filme homogêneo. Entretanto, a utilização destes colóides, neste caso, pode produzir filmes porosos. Desta forma, quantificar a massa desta na superfície das partículas é importante para poder controlar a microestrutura do filme obtido. A Figura 6.4 ilustra uma análise termogravimétrica das nanocristais de SnO₂:Sb utilizadas para deposição dos

filmes ultrafinos e a inserção uma representação da uma partícula com camada orgânica. A partir desta, pode-se determinar a relação percentual em massa da camada orgânica em função da massa das nanopartículas, que está em torno de 45%. Este valor está em acordo com outros trabalhos reportados na literatura [84-86]

Neste contexto, conhecendo-se devidamente o material de partida, que seriam partículas de ~ 6 nm de dimensão, com ~45% de matéria orgânica, em uma suspensão coloidal estável a 16 mg/mL, espera-se obter filmes policristalinos, sem orientação preferencial de ordenamento dos nanocristais (não texturizados) e razoavelmente porosos, normalmente em torno de 60% [83, 87].

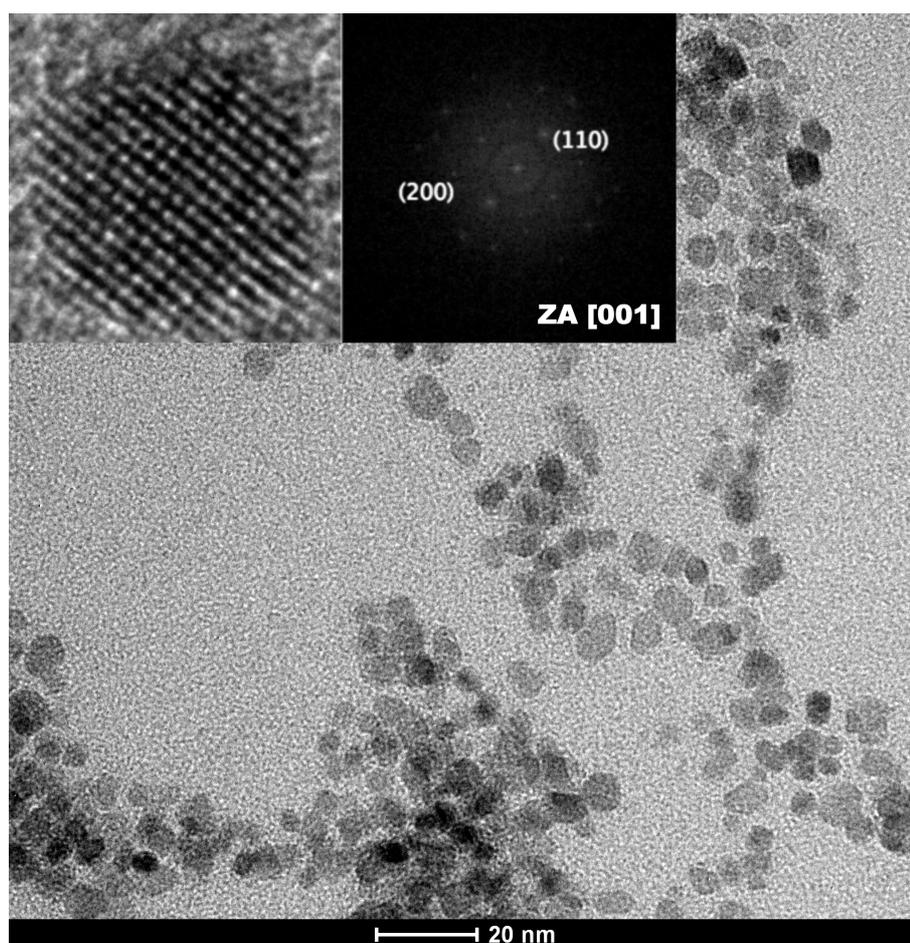


Figura 6.3 Imagem de HRTEM das nanopartículas de ATTO 9% mol Sb.

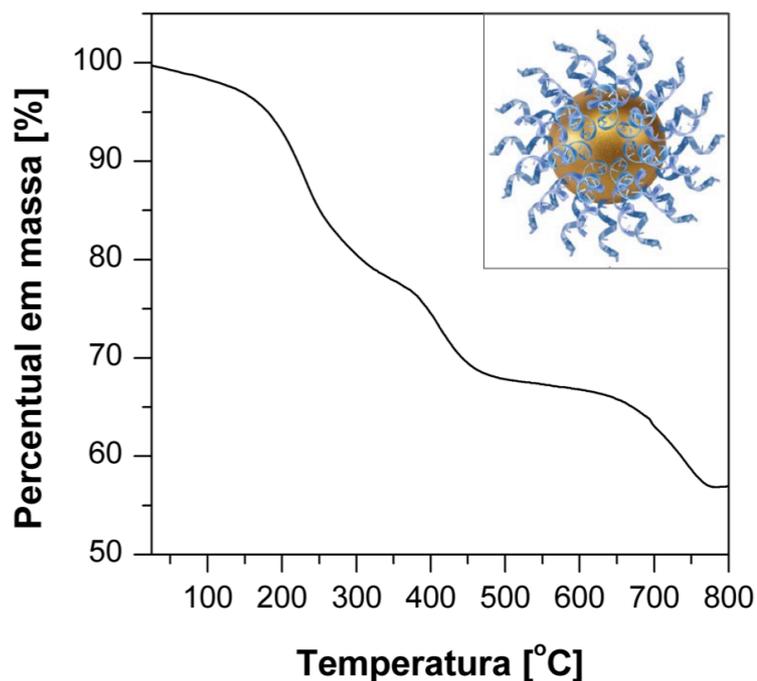


Figura 6.4 Análise Termogravimétrica das nanopartículas de ATO sintetizadas em meio orgânico, inserção trata-se de uma representação das nanopartículas utilizadas neste trabalho.

A Figura 6.5 mostra uma imagem de FEG-SEM de um filme ultrafino obtido de acordo com o método CDP. Assim, pode-se notar que no filme não há formação de trincas e também que a deposição ocorreu homogeneamente ao longo da superfície do substrato. É possível observar a presença de aglomerados de nanocristais de ATO. Na inserção, observa-se a micrografia de uma seção transversal de uma amostra com 9% mol Sb. Os filmes ultrafinos produzidos são policristalinos, sendo estes tratados termicamente a 500°C/2h. Nas deposições iniciais, esta temperatura e este tempo foram escolhidos para que os resultados pudessem ser comparados a outros previamente publicados [83,87].

A micrografia de FEG-SEM ilustrada na inserção da Figura 6.5 mostra a seção transversal de um filme ultrafino obtido a partir de suspensões

coloidais estáveis, a qual indica que o mesmo tem uma espessura de 40 nm e que foi possível obter um revestimento homogêneo e uniforme.

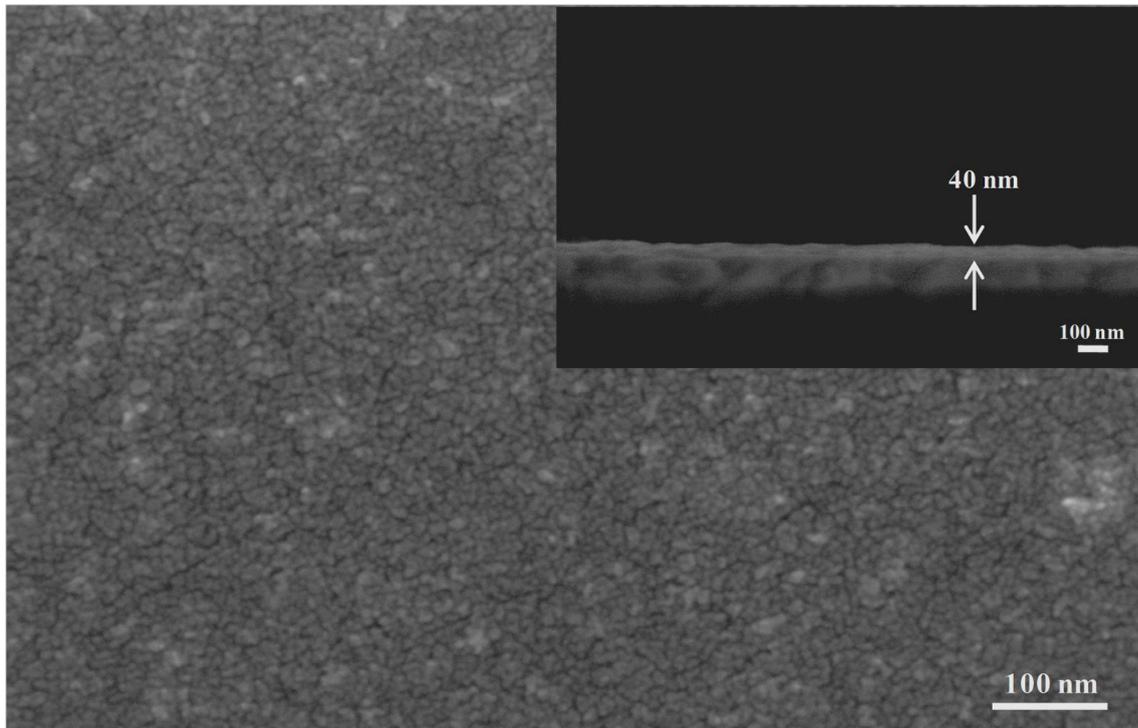


Figura 6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura de um filme ultrafino de ATO com 45 nm de espessura obtido por CDP. A inserção mostra a seção transversal do mesmo.

Além disso, a topografia do filme ultrafino também foi investigada através de microscopia de força atômica (AFM), como demonstrado na Figura 6.6. Todas as amostras apresentaram uma superfície com baixa rugosidade e livre de trincas. O tamanho dos aglomerados e a rugosidade foram analisados utilizando-se o software Gwyddion. Através da raiz quadrada média dos desvios de altura, feita a partir destas imagens, este programa avalia a rugosidade da superfície (RMS). Para as amostras utilizadas foi possível obter um valor médio de 9 nm.

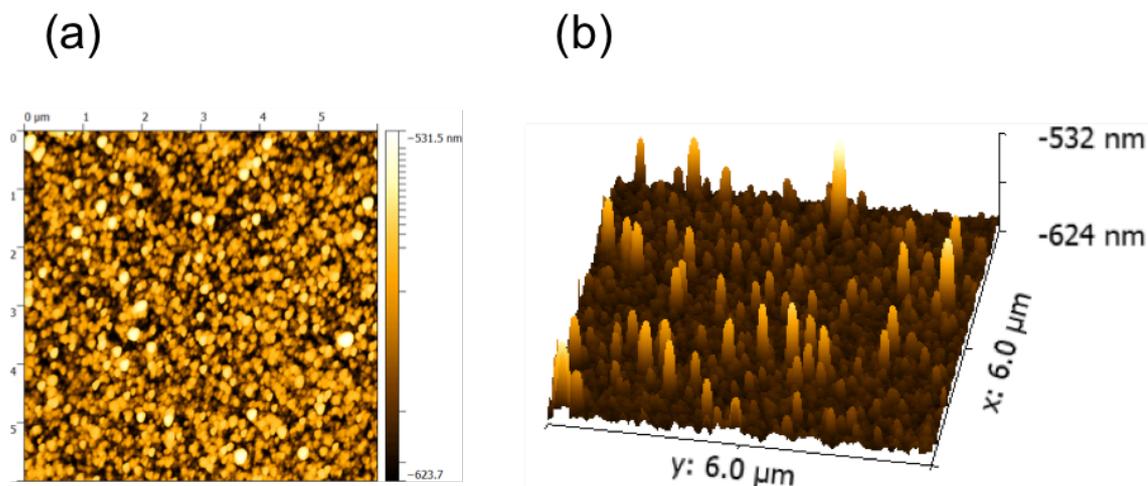


Figura 6.6 Imagem da topografia do filme ultrafino de ATO 9% mol de Sb produzido via CDP e obtida por AFM, (a) vista bidimensional e (b) vista tridimensional.

Lou e colaboradores sintetizaram NPs de ATO em meio orgânico utilizando micro-ondas, sendo estas coletadas por centrifugação e, posteriormente, re-dispersas em THF formando uma suspensão coloidal estável (140 mg/mL) [87]. Os autores reportam a deposição de filmes finos, a partir desta suspensão, por “*spin-coating*”. Em suma, esta técnica consiste em gotejar uma solução em um substrato (neste caso, 12x12x1 mm) rígido, posicionado horizontalmente, e submetido a uma rotação com velocidade controlada. O controle da espessura dos filmes ocorre através do controle da velocidade de rotação, da concentração da suspensão, da viscosidade da suspensão e do número de camadas depositadas. A Figura 6.7 mostram os filmes obtidos por Lou e nota-se a semelhança na estrutura dos filmes com os deste trabalho devido à semelhança do material de partida, ou seja, NPs com capas orgânicas. As nanopartículas utilizadas têm um range de tamanho entre 3 e 8 nm com 50% em massa de capa orgânica. Além disso, os autores reportam os seguintes parâmetros obtidos para os filmes finos, que foram tratados termicamente a 600°C por 2h: tamanho médio de grão (no filme) de 5,8 nm e porosidade de 53%.

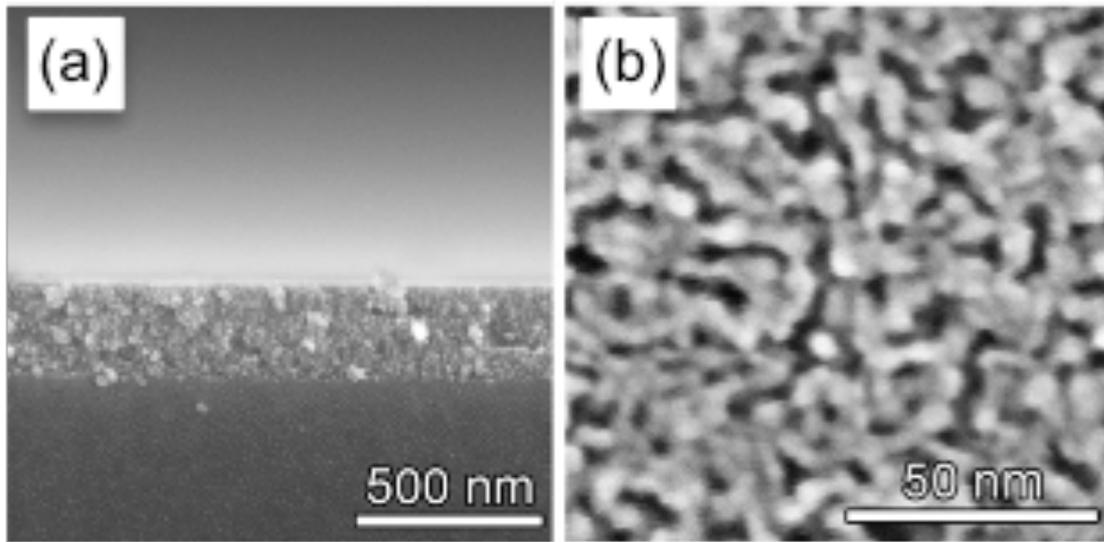


Figura 6.7 (a) Seção transversal e (b) visto de topo de filmes finos de ATO obtidos por “*spin-coating*”. [87]

Ademais, Lou avaliou a resistividade elétrica em função do tempo de tratamento térmico e da espessura, reportando que a menor resistividade elétrica foi da ordem de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, obtida em filmes com 480 nm de espessura tratados termicamente a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Em um dos gráficos apresentados pelo autor, é interessante notar que para temperaturas acima de 550°C e 15 minutos a mudança na condutividade elétrica é muito pequena.

Giraldi e colaboradores investigaram a influência das propriedades morfológicas sobre as propriedades de transporte de carga e de detecção de gás de filmes de ATO depositados pelo método dos precursores poliméricos [83]. Os autores demonstraram que a resistividade elétrica (ρ) varia em função da espessura do filme e que a mesma é inversamente proporcional à espessura, filmes mais espessos têm menores valores de resistividade elétrica. Neste contexto, a Figura 6.8 ilustra as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para filmes ultrafinos com a espessura de 71 nm e 45 nm, ambos com 9 mol% Sb. Pode-se observar que os filmes apresentam um comportamento típico de materiais semicondutores, a resistividade elétrica diminui com o aumento da temperatura e que os valores de ρ obtidos à

temperatura ambiente são $1,85 \times 10^{-3}$ (71 nm) e 1×10^{-1} $\Omega \cdot \text{cm}$ (45 nm). Assim, pode-se notar que há uma mudança significativa na resistividade elétrica quando a espessura aumenta, semelhante ao estudo reportado por Giraldi. Em relação aos resultados de ρ para o filme de 45 nm, vale salientar que a maioria dos estudos relatados até agora não mostram resultados da caracterização elétrica para um filme desta espessura produzido a partir de nanocristais coloidais. Giraldi relatou que para filmes finos derivados de suspensões coloidais aquosas só foi possível medir os sinais elétricos em filmes mais espessos que 71 nm, o que indica o potencial da metodologia utilizada neste trabalho, ou seja, o uso de nanocristais coloidais como blocos de construção para dispositivos avançados, UFU transparentes e condutores. Além disso, os autores sugerem que a diminuição da resistividade elétrica em função do aumento da espessura está relacionada com o espalhamento dos portadores de carga na superfície dos filmes.

A fim de investigar as propriedades de transporte de carga elétrica em UFU, $\ln[\rho(T)]$ em função de $T^{-1/3}$ foi analisado, para amostras com espessuras de 40 e 45 nm. Os dados de resistividade elétrica foram ajustados a uma forma generalizada do modelo VRH, em que a resistividade elétrica é dada pela Eq. 3.14.

A Figura 6.9 mostra curvas do logaritmo da resistividade elétrica em função de $T^{-1/3}$. O comportamento linear de $\ln[\rho(T)]$ versus $T^{-1/3}$ sugere que a condutividade segue a lei de Mott para VHR bidimensional (2D), em todo o intervalo de temperatura analisado (13 a 300 K). No regime de transporte de carga, a temperatura ($T_{1/1+d}$) está relacionada com a densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ e ao comprimento de localização a e é descrita como [58]:

$$T_{1/3} = 13.8/k_B N(E_F) a^2 \quad (6.1)$$

Sendo que a dependência da distância ótima de tunelamento (salto) é dada por $(R(T))$:

$$R(T) = 1/3a(T_{1/3}/T)^{1/3} \quad (6.2)$$

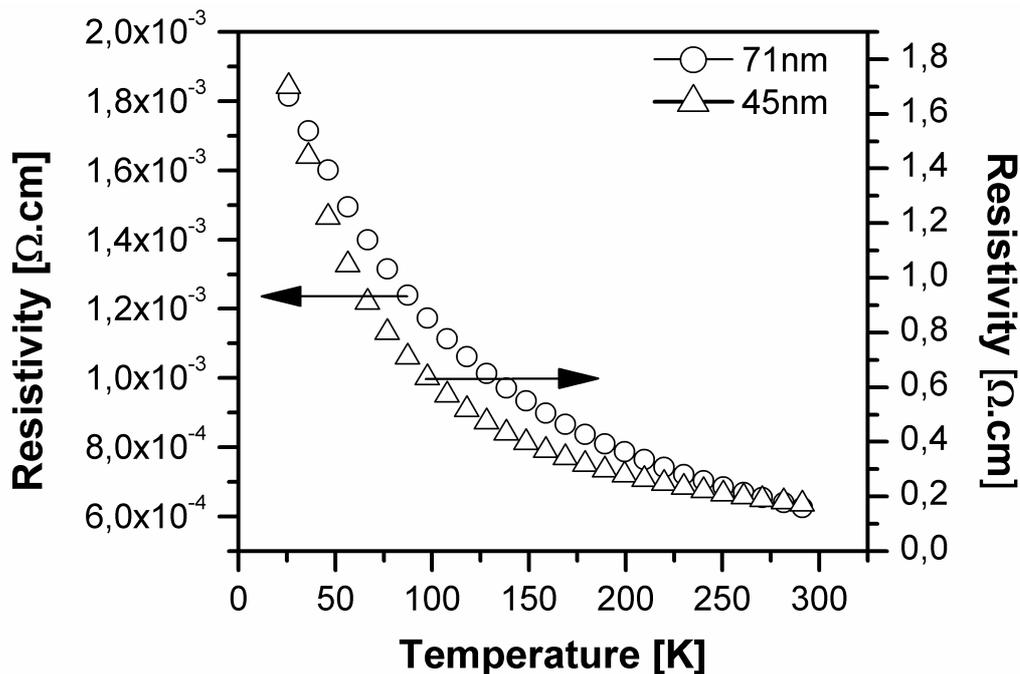


Figura 6.8 Resistividade elétrica em função da temperatura para filmes de ATO 9% mol de Sb obtidos via CDP com 71 nm e 45 nm de espessura.

Assim, através do ajuste linear dos dados experimentais, pôde-se calcular o comprimento de localização e a distancia do tunelamento à temperatura ambiente, sendo 5,48 nm e 8,9 nm, respectivamente, para o filme com espessura de 45 nm e 8,23 nm e 10,2 nm, para o filme com espessura de 40 nm.

A Figura 6.10 mostra (a) $\ln[\rho(T)]$ em função de T^{-1} , (b) $\ln[\rho(T)]$ em função de $T^{-1/2}$, e (c) $\ln[\rho(T)]$ em função de $T^{-1/3}$ (d) $\ln[\rho(T)]$ em função de $T^{-1/3}$ para um filme de 71 nm de espessura. Desta forma, pôde-se observar que as curvas de ρ em função da temperatura não correspondem à um bom ajuste linear dos dados experimentais para os mecanismos propostos na literatura e que o comportamento desta amostra não se ajusta ao modelo VRH bidimensional (2D) ou ao VRH tridimensional (3D). Tal fato pode estar relacionado a uma região de transição (duas dimensões para três dimensões), sendo que os limites para essa região não foram estudados e/ou definidos. A Figura 6.11 representa a condutividade elétrica de filmes finos em função da espessura para este trabalho e outros anteriormente relatados por nosso grupo

[81, 83, 85,86]. Esta figura mostra uma forte dependência da condutividade em relação à espessura do filme e pode-se observar a presença de regiões dominadas por mecanismo VRH 2D e VHR 3D, assim como, uma possível região de transição.

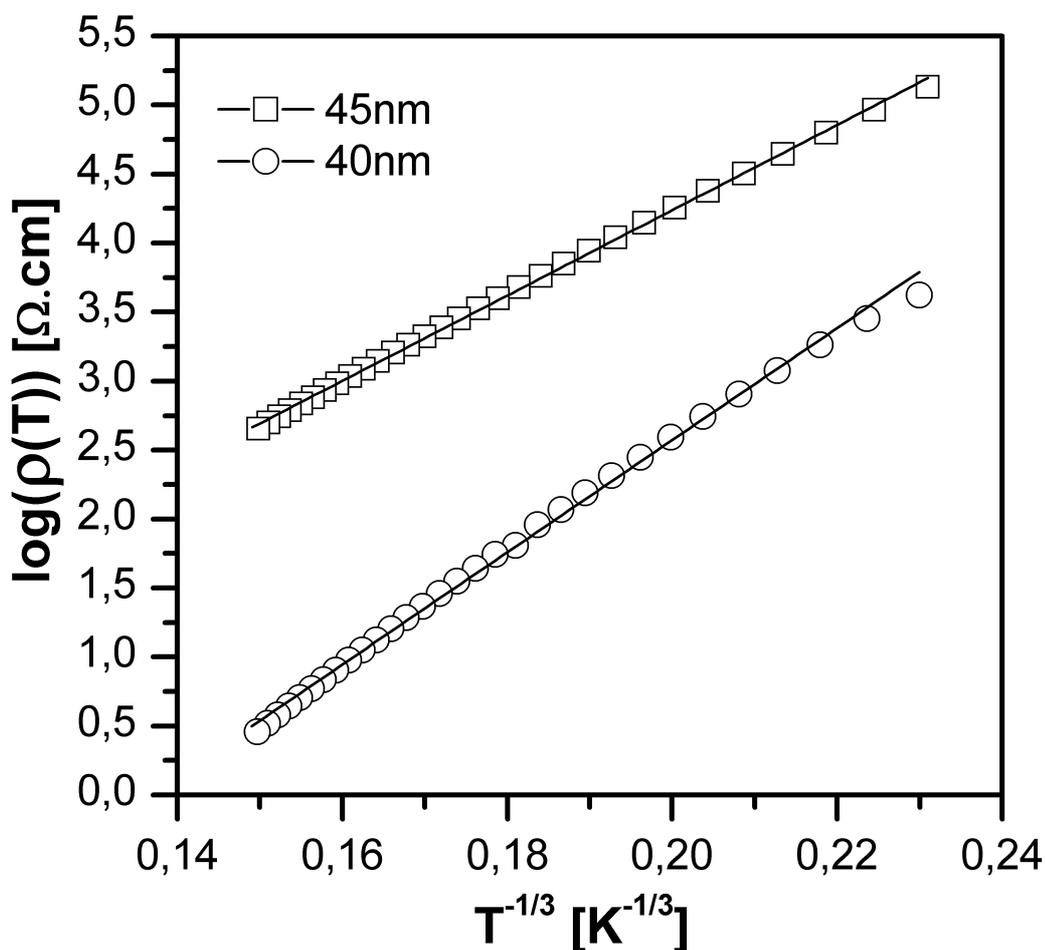


Figura 6.9 Resistividade em função da temperatura para filmes ultrafinos de 40 nm e 45 nm obtidos via CDP.

Em trabalho anteriores relatados pelo grupo, observamos indicadores da segregação do Sb para facetas preferencias em nanomateriais, que foram correlacionados com a forma geométrica dos nanocristais, a concentração do elemento dopante e energia de superfície [76-78]. Ademais, reportou-se

também que as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura em pastilhas, processadas a partir de nanocristais, apresentaram um comportamento típico de materiais semicondutores altamente dopados e uma transição metal-semicondutor (MST). Com efeito, a análise dos dados experimentais apresentados neste trabalho sugere que o tunelamento dos elétrons é da ordem do tamanho das nanopartículas, se o nanocristal for da ordem de 10 nm, o tunelamento será da ordem de 10 nm, por exemplo.

Como resultado, o mecanismo de transporte de carga elétrica neste sistema pode ocorrer preferencialmente pelo contorno de grão, sendo que o tunelamento é da ordem da distância de separação das impurezas (neste caso, átomos de Sb). Ou seja, se antimônio está segregado em uma cada superfície de um cristal de 5 nm, por exemplo, o tunelamento será de 5 nm. Observou-se também que este efeito não varia em função da temperatura (até 300K), uma vez que o mecanismo de transporte por ativação térmica não foi observada no intervalo de temperatura estudado. Pode-se notar que tal mecanismo ainda não fora reportado para este sistema, isto é, filmes ultrafinos obtidos por deposição de nanocristais coloidais sintetizados em meios orgânicos. Além disso, o comportamento VRH 2D sugere confinamento quântico de uma dimensão, que tende a fazer a transição para o comportamento VRH 3D quando a espessura do filme aumenta.

Neste sentido, em vista dos resultados obtidos até esta etapa, assim como os reportados em literatura para esse sistema, levanta-se a hipótese de que o mecanismo de condução de carga aconteça por VRH, sendo que esse ocorre preferencialmente através da superfície das nanopartículas. Ou seja, o antimônio segrega para superfícies preferenciais e tunelamento do elétron ocorre de superfície preferencial em superfície preferencial, não havendo a formação de uma fase secundária e tampouco um “*core-shell*”. A Figura 6.12 ilustra uma representação esquemática para o modelo de transporte de carga proposto neste trabalho.

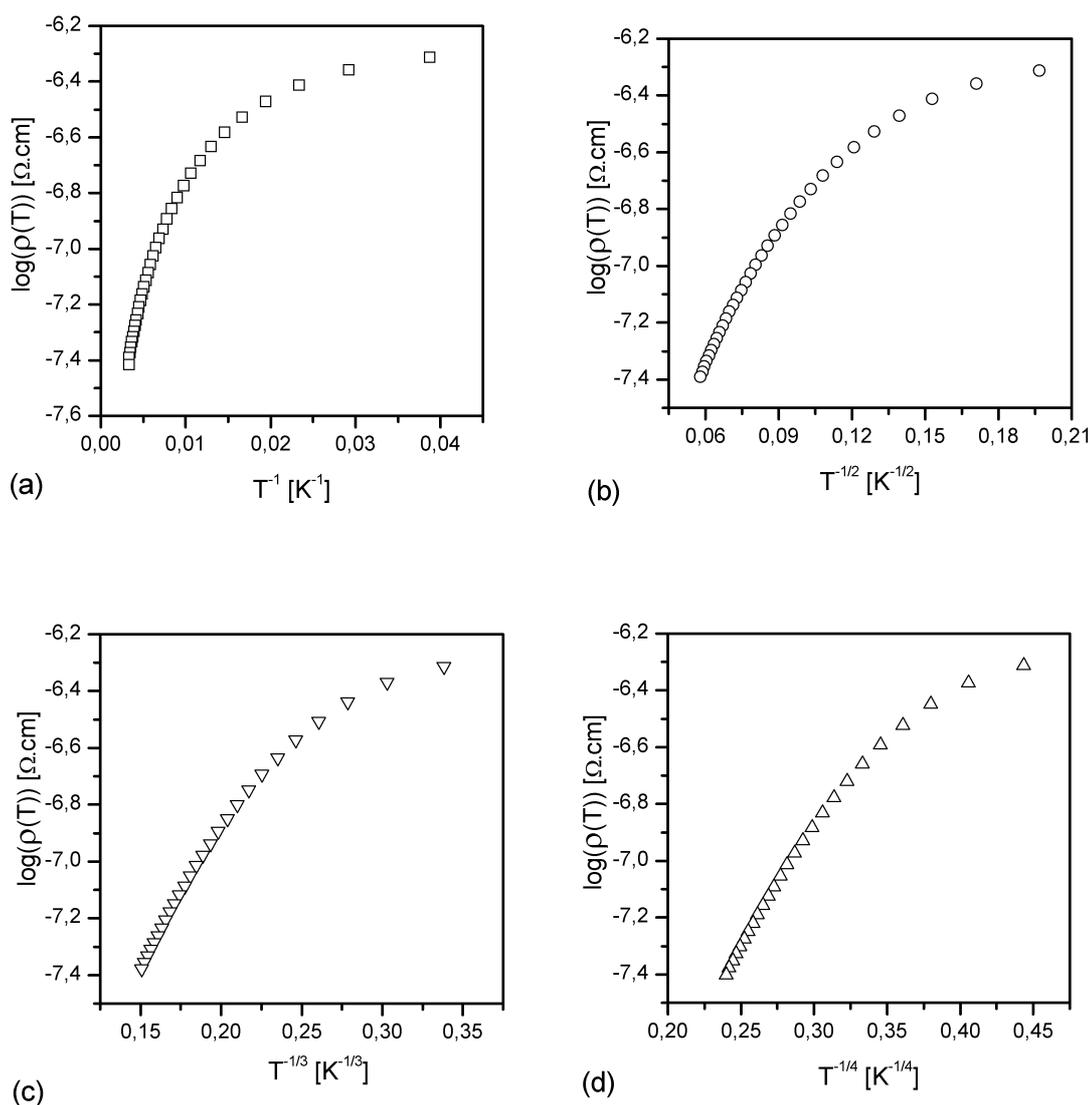


Figura 6.10 (a) $\log(\rho)$ em função de T^{-1} [K^{-1}], (b) $\log(\rho)$ em função de $T^{-1/2}$ [$K^{-1/2}$], e (c) $\log(\rho)$ em função de $T^{-1/4}$ [$K^{-1/4}$] para um filme de 71 nm de espessura.

Desta forma, a fim de se testar a hipótese levantada acima, as seguintes amostras foram produzidas: Filmes ultrafinos de 30 nm, 40 nm e 55 nm, tratados termicamente via métodos RTA e filmes ultrafinos depositados via PED, que são discutidos na seção (II). A Figura 6.13 representa o fragmento do fluxo de pesquisa que será

A Figura 6.14 mostra imagens de AFM de amostras obtidas por CDP e tratadas em diferentes temperaturas. Um novo lote de amostras foi produzido

variando a velocidade de deposição do “*dip-coater*” visando depositar filmes ultrafinos com diferentes espessuras. A concentração da suspensão foi mantida a 16 mg/mL.

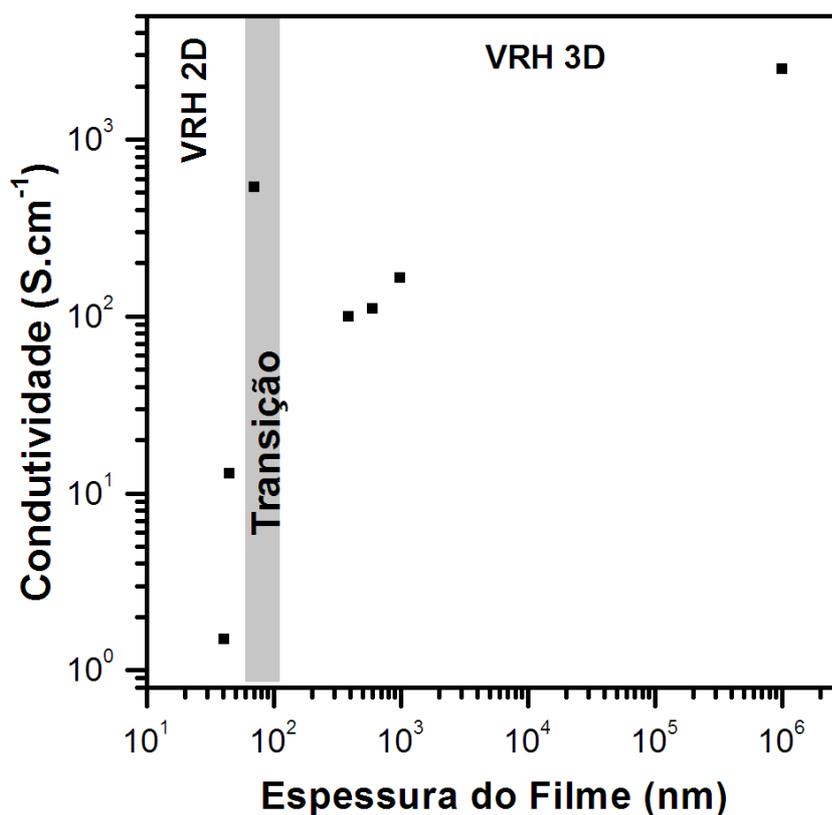


Figura 6.11 Condutividade dos filmes finos em função da espessura para este trabalho e outros anteriormente relatados por nosso grupo [81, 83, 85,86].

A Figura 6.15 ilustra imagens de FEG-SEM de filmes ultrafinos obtidos por CDP. Analisando as imagens com auxílio do software ImageJ, pode-se observar que o tamanho médio das nanopartículas sofreu pouca alteração, indicando que houve pouco crescimento das mesmas. As imagens revelaram que as deposições produziram filmes ausentes de trincas e homogêneos.

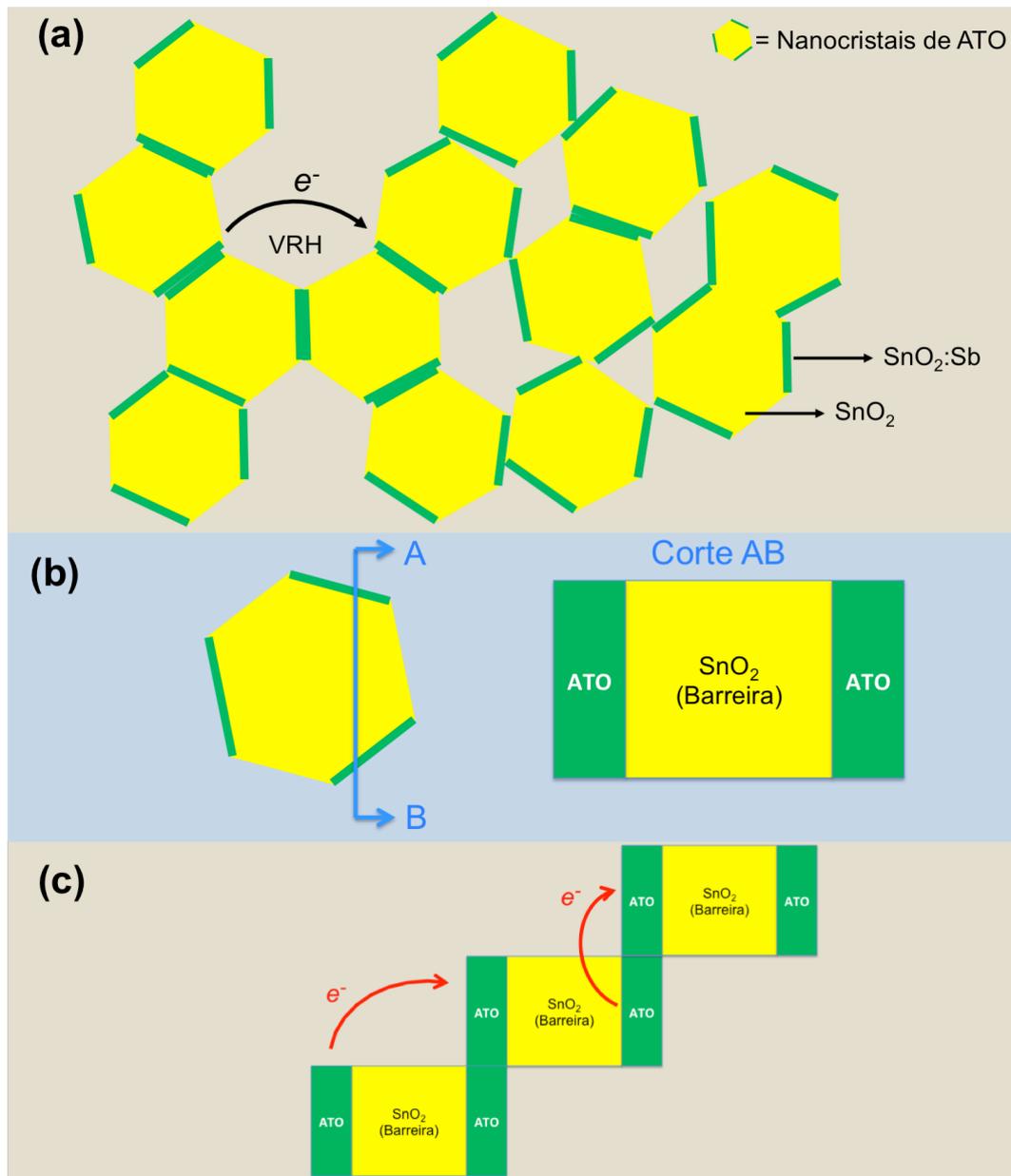


Figura 6.12 Modelo de transporte de carga para o sistema $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. (a) Esquema geral para um filme fino, (b) esquema de corte em um nanocristal detalhando a segregação do Sb e (c) tunelamento entre as superfícies onde ocorreu a segregação do antimônio.

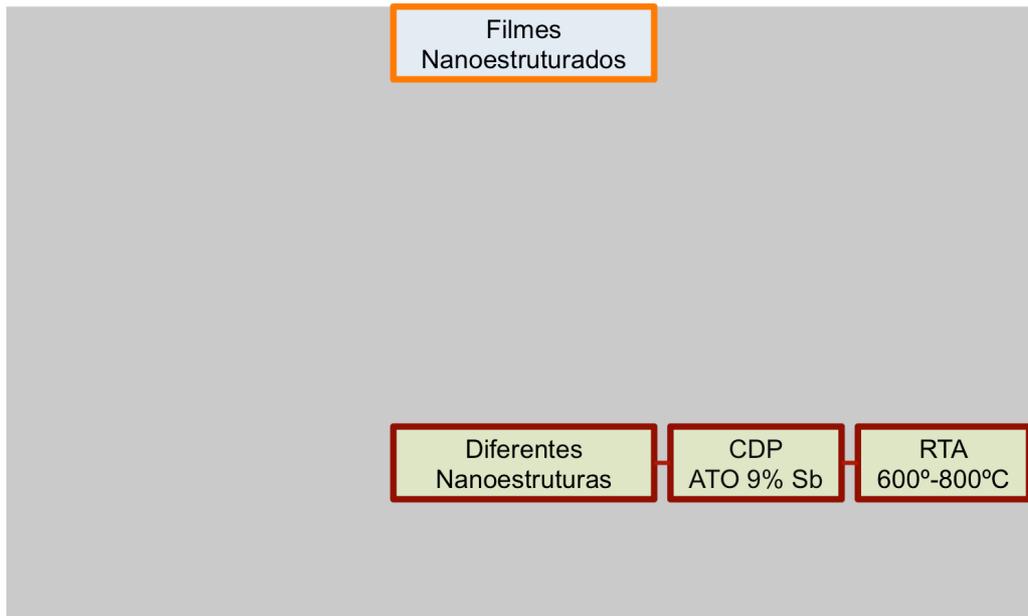


Figura 6.13 Fragmento do fluxo de pesquisa: segunda etapa de deposição do filmes ultrafinos pelo CDP.

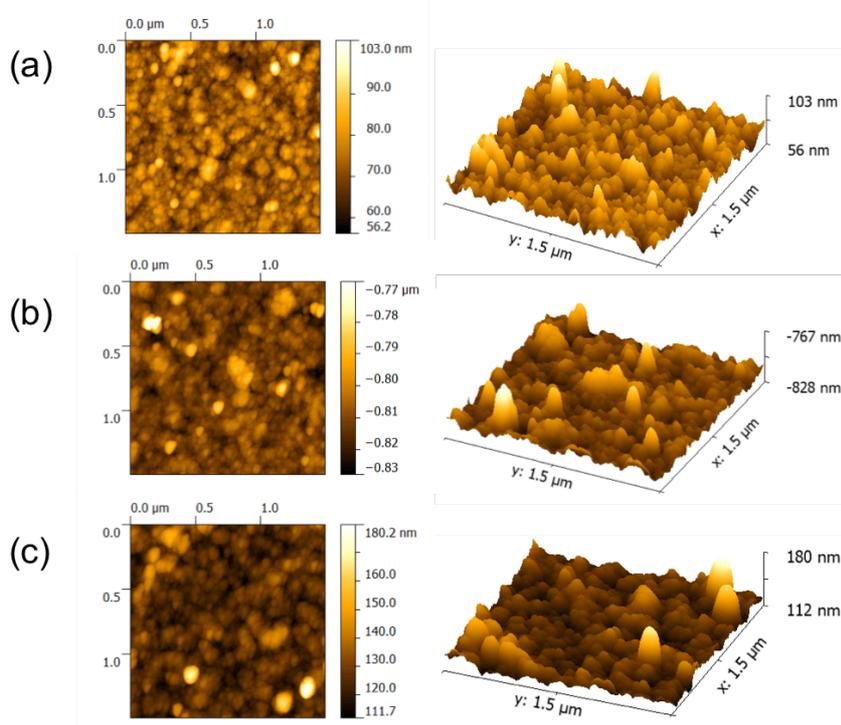


Figura 6.14 Imagens de AFM de filmes ultrafinos de ATO 9% trados a (a) 600°C, (b) 700°C e (c) 800°C. A esquerda imagens topográficas e a direita imagens em vista tridimensional para filmes com 30 nm de espessura.

A Figura 6.16 mostra imagens de FEG-SEM da seção transversal do filmes finos obtidos por CDP com diferentes velocidades de retirada. Fig. 6.16(a) a 5 mm/s, Fig. 6.16(b) a 32,5 mm/s e Fig. 6.16(c) a 60 mm/s. A espessura dos filmes é inversamente proporcional a velocidade de retirada devido a baixa viscosidade do solvente, assim como sua alta volatilidade. Além disso, pode-se observar na Fig. 6.16(b) a interface entre o filmes de ATO e o contato metálico utilizado.

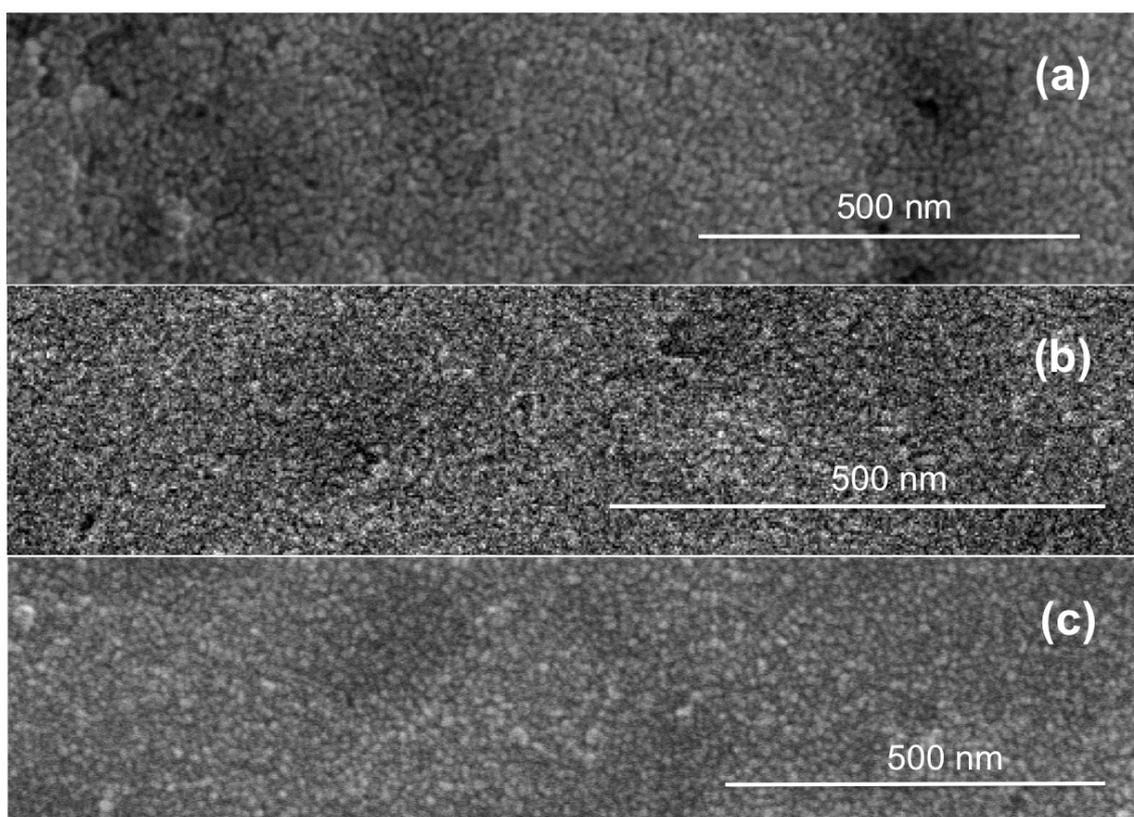


Figura 6.15 Imagens de FEG-SEM para filmes ultrafinos de ATO 9% mol de Sb com 55 nm de espessura depositados por CDP e tratados a (a) 600°C, (b) 700°C e (c) 800°C.

Conhecendo-se a espessura dos filmes, pode-se utilizar a Eq. 3.17, utilizando o método da sonda quatro pontas, calcula-se a resistência elétrica dos filmes ultrafinos. A Figura 6.17 mostra curvas de resistividade em função da temperatura de tratamento térmico para filmes com 55 nm, 45 nm e 30 nm. Pode-se observar que o tratamento térmico aumentou a resistividade elétrica das amostras.

A Figura 6.18 ilustra curvas de resistividade em função da temperatura para filmes obtidos por CDP e tratados a 600°C, 700°C e 800°C (10min). Pode-se observar que as amostras apresentam comportamento típico de materiais semicondutores, ou seja a resistividade elétrica aumenta com a diminuição da temperatura.

A Figura 6.19 mostra curvas de $\log \rho(T)$ em função de $T^{1/3}$ para filmes obtidos por CDP e tratados a 600°C, 700°C e 800°C. O comportamento linear de $\ln[\rho(T)]$ versus $T^{1/3}$ sugere que a condutividade segue a lei de Mott para VHR bidimensional (2D). Utilizando-se da Eq. 3.14, 6.1 e 6.2 obteve-se os seguintes valores do tunelamento para 600°C, 700°C e 800°C, foi de 19,9 nm, 19,9 nm e 23,3 nm, respectivamente. Nota-se que os valores do tunelamento calculados são da ordem de grandeza do tamanho das NPs, reproduzindo os resultados obtidos para os filmes que receberam tratamento de 500°C/2h.

Skoromets e colaboradores investigaram a condutividade em pastilhas de ATO obtidas a partir de nanocristais sintetizados em meio orgânico, utilizando medidas em regimes de corrente contínua (DC) e espectroscopia de impedância no estado sólido na região de THz [88]. A metodologia utilizada pelos autores pode revelar informações importantes acerca do processo de espalhamento de portadores de carga no volume das nanopartículas e sobre suas interações com o contorno das mesmas. Assim, um resultado importante relatado é que a condutividade DC é controlada principalmente pelas interfaces e que a condutividade através do interior das nanopartículas é praticamente nula. Vale ressaltar que os autores não apresentam curvas de resistividade elétrica em função da temperatura, que as pastilhas têm em torno de 40% de porosidade e $\rho(300)$ da ordem de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Além disso, Skoromets mostra que o transporte de carga se dá através de uma rede de percolação entre as NP, sendo essa rede formada por cristais que contribuem para a condução – excluindo os poros e alguns cristais que não participam do processo de transporte. Desta forma, os resultado citados acima contribuem para a proposta de modelo de transporte de carga sugerida neste trabalho (Fig. 6.12).

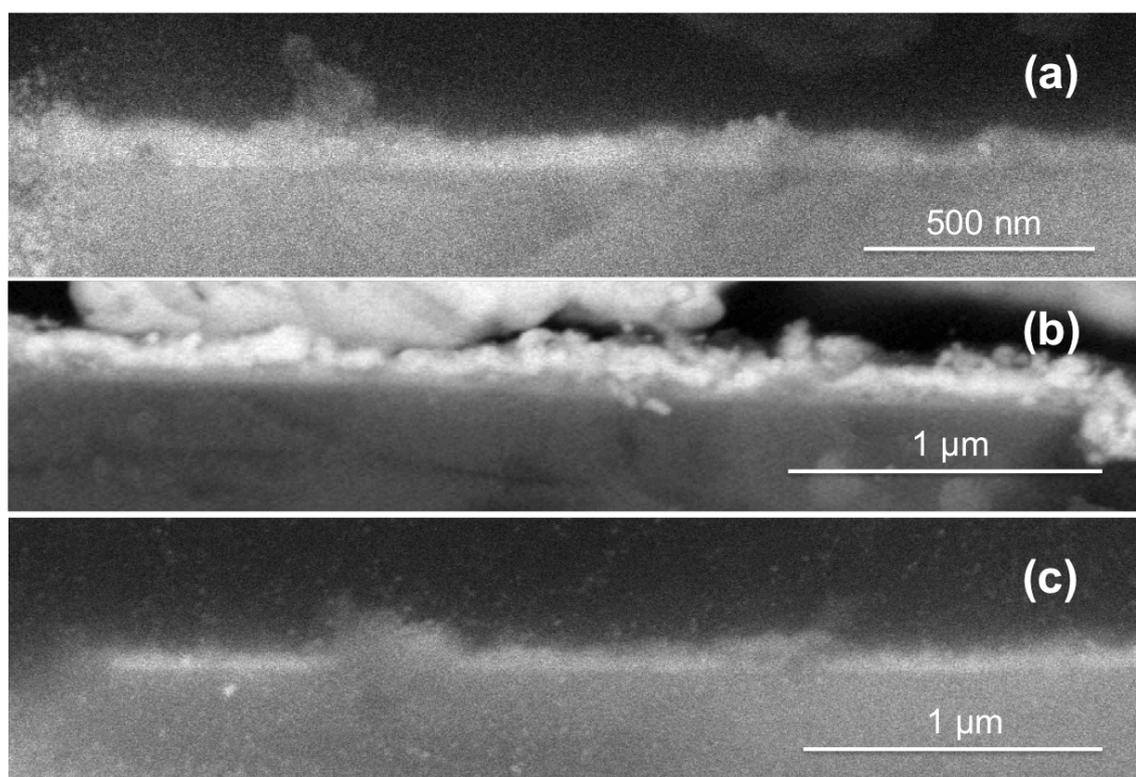


Figura 6.16 Imagens FEG-SEM de filmes ultrafinos de ATO 9 % mol obtidos por CDP com espessura de (a) 55nm, (b) 40 nm e (c) 30 nm.

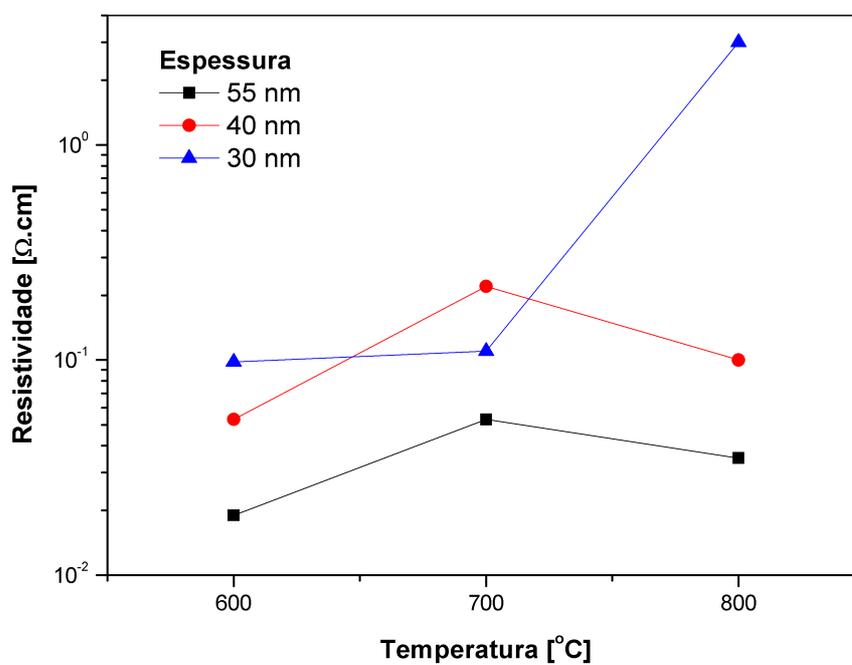


Figura 6.17 Curvas de resistividade em função da temperatura de tratamento térmico para filmes com 55 nm, 45 nm e 30 nm.

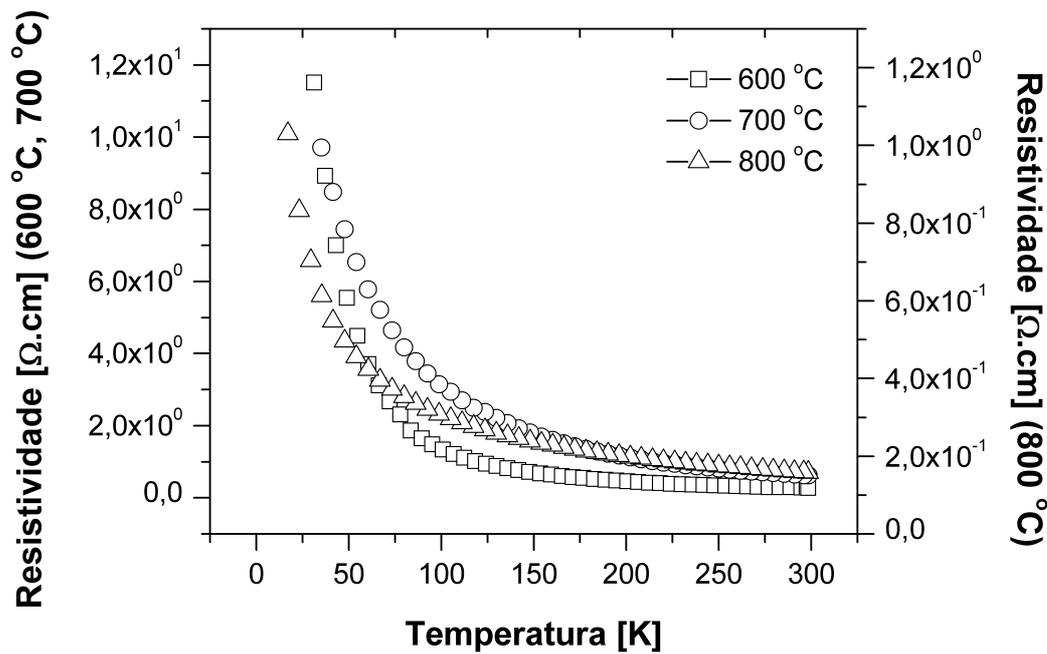


Figura 6.18 Curvas de resistividade em função da temperatura para filmes obtidos por CDP e tratados a 600°C, 700°C e 800°C.

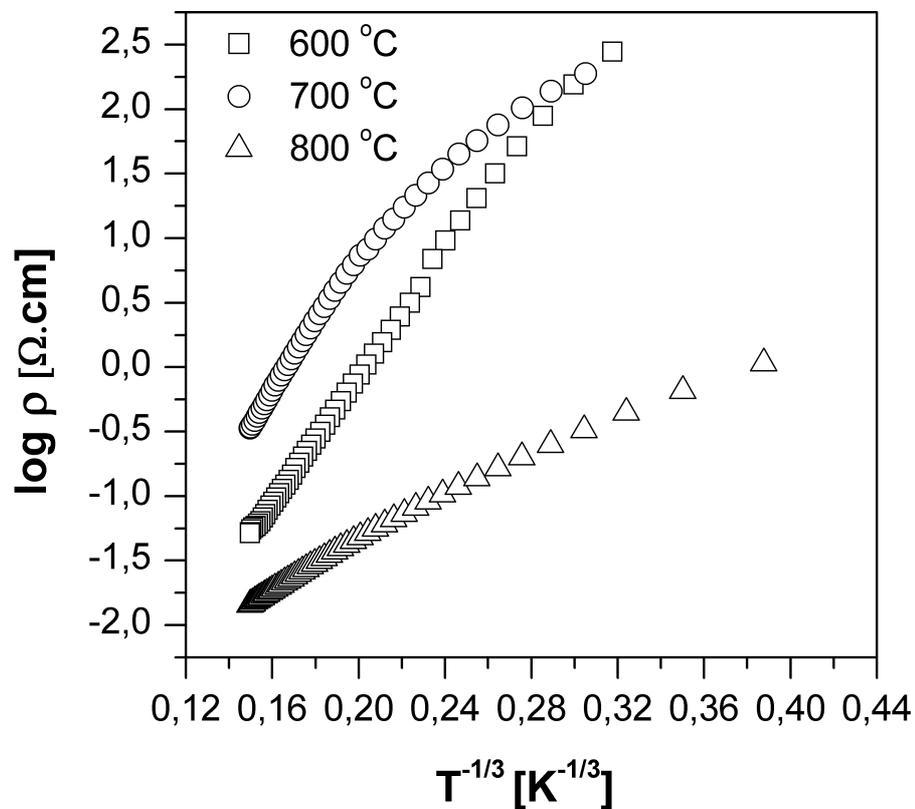


Figura 6.19 Curvas de $\log \rho(T)$ em função de $T^{-1/3}$ para filmes obtidos por CDP e tratados a 600°C, 700°C e 800°C.

6.2 (II) Processo de Deposição por PED

A técnica de deposição por PED é relativamente nova e é utilizada desde meados da década de 90 para produção de filmes finos cerâmicos, principalmente de óxidos metálicos. Até o momento, não há relatos na literatura da utilização desta técnica para obtenção de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. Desta forma, a fim de se conhecer em qual concentração de Sb o filme teria a menor resistividade elétrica, variou a mesma entre 4% e 18%. Esse range foi escolhido porque para esse TCO diversos autores reportam que a menor resistência elétrica ocorre em torno de 10% em mol de Sb, assim como trabalhos reportados pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Edson R. Leite, do Departamento de Química (LIEC-UFSCar), e autor deste [14-23,81,83]. A Figura 6.20 ilustra o fragmento do fluxo de pesquisa que será abordado a seguir.

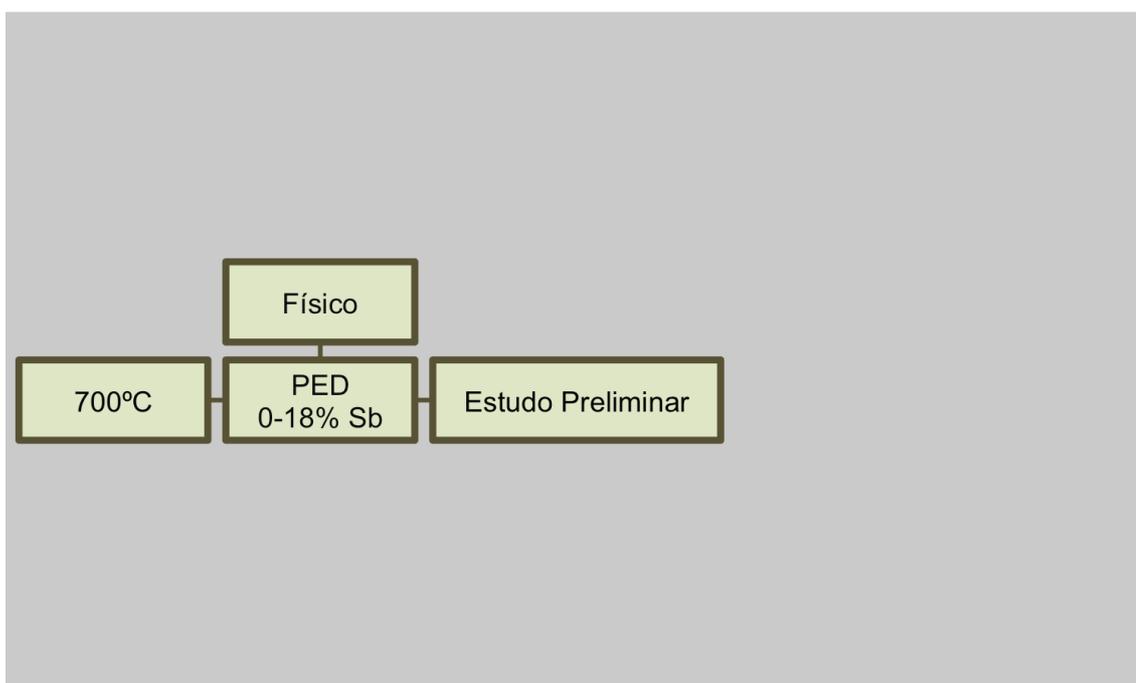


Figura 6.20 Fragmento do fluxo de pesquisa: estudo preliminar de deposição do filmes ultrafinos pelo PED.

Neste processo de deposição, alvos cerâmicos são utilizados como fonte de partida para crescimento dos filmes ultrafinos. Logo, começar-se-á analisando os alvos utilizados na obtenção destes filmes. A análise da difração

de raios-X (DRX) dos alvos de óxido de estanho dopado e não dopado com antimônio é mostrado na Figura 6.21. Os padrões de difração correspondem com a estrutura cassiterita (PDF No. 41-1445) e a adição de antimônio não produziu qualquer outra fase cristalina, indicando que uma solução sólida foi formada. A seguinte nomenclatura foi adotada para essas amostras: SnO₂:Sb 4% mol – ATO-4%, SnO₂:Sb 8% mol – ATO-8%, SnO₂:Sb 12% mol – ATO-12% e SnO₂:Sb 18% mol – ATO-18%. A Figura 6.22 mostra as micrografias de FEG-SEM dos alvos, é possível observar que as amostras são relativamente porosas e que o tamanho dos grão se modifica com a adição do antimônio. Segundo a metodologia usada como referencia neste trabalho, as maiores densidades obtidas para esse sistema são de 58%, aproximadamente o mesmo obtido nas amostras apresentadas neste [82].

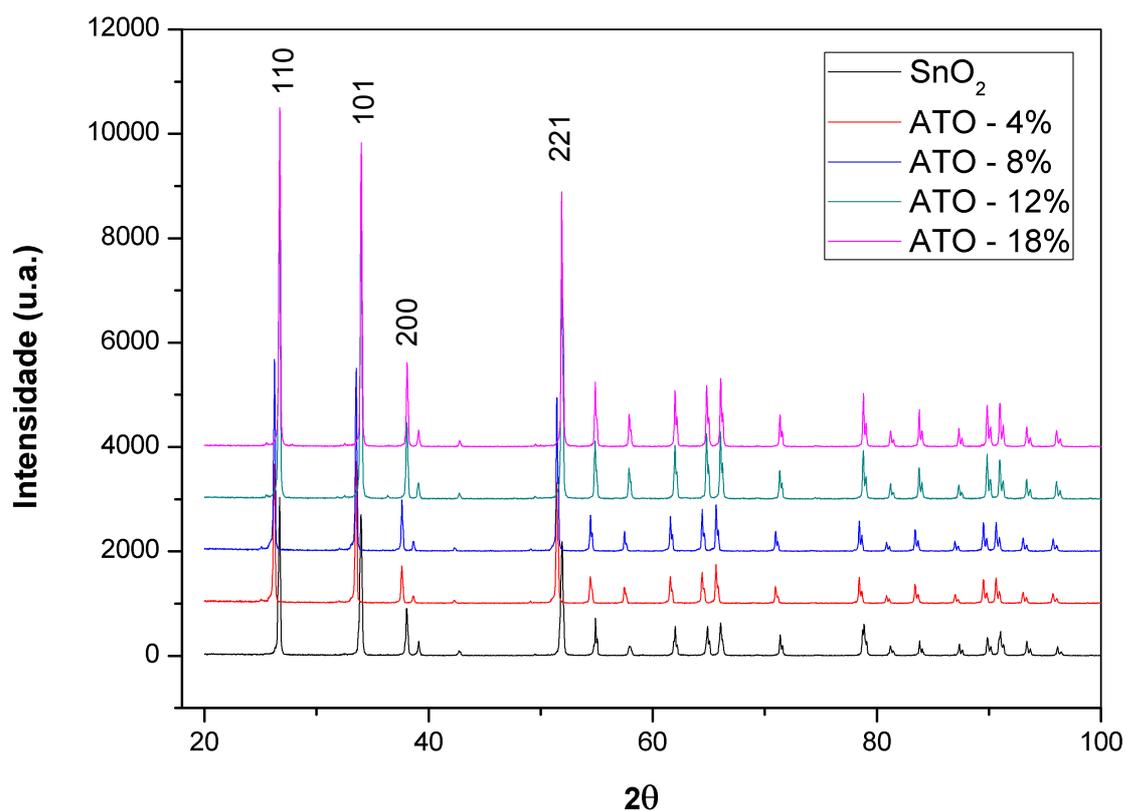


Figura 6.21 Difração de raios-X dos alvos utilizados para obtenção dos filmes ultrafinos por PED, com percentual de Sb em mol de 4, 8, 12 e 18, assim como do óxido de estanho puro.

A Figura 6.23 ilustra a análise dos padrões de difração obtidos de filmes finos depositados a 700°C com 10.000 pulsos. Pode-se observar que foi possível de se obter a mesma fase cristalina dos alvos, não houve segregação de uma nova fase cristalina, e que existe um crescimento preferencial na direção [110]. O tamanho médio dos domínios cristalinos, os quais foram obtidos a partir do pico (110) utilizando a fórmula de Debye-Scherrer (Eq. 5.1), mostrou uma dimensão média de 24,1 nm. A Tabela 6.1 mostra o tamanho de cristalito para cada concentração de Sb utilizada, assim como as espessuras dos filmes e índice de refração obtidos por elipsometria. O fator de empacotamento foi calculado utilizando-se a Eq. 5.2 e $n_b=2,006$ [83].

A Figura 6.24 mostra imagens de FEG-SEM de filmes finos (100 nm-700°C) de ATO obtidos por PED. Pode-se observar que nas imagens destes, aparentemente, apresentam estruturas colunares e aspecto superficial típico de filmes obtidos por esta técnica. Além disso, os mesmos não aparentam ser porosos, tal como observado pelas medidas de elipsometria.

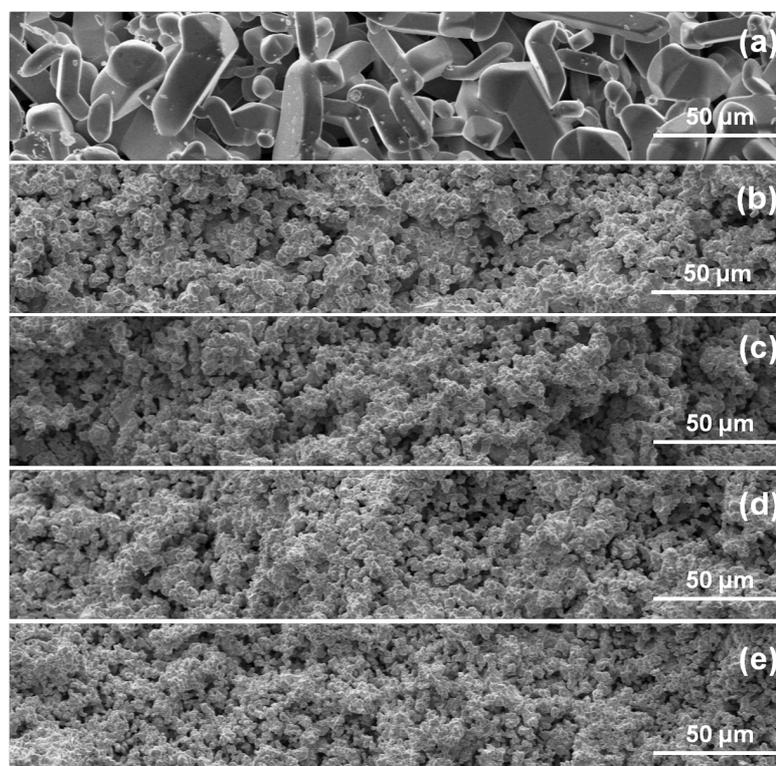


Figura 6.22 Imagens de FEG-SEM dos alvos de (a) SnO_2 , (b) SnO_2 :Sb 4% mol, (c) SnO_2 :Sb 8% mol, (d) SnO_2 :Sb 12% mol e (e) SnO_2 :Sb 18% mol.

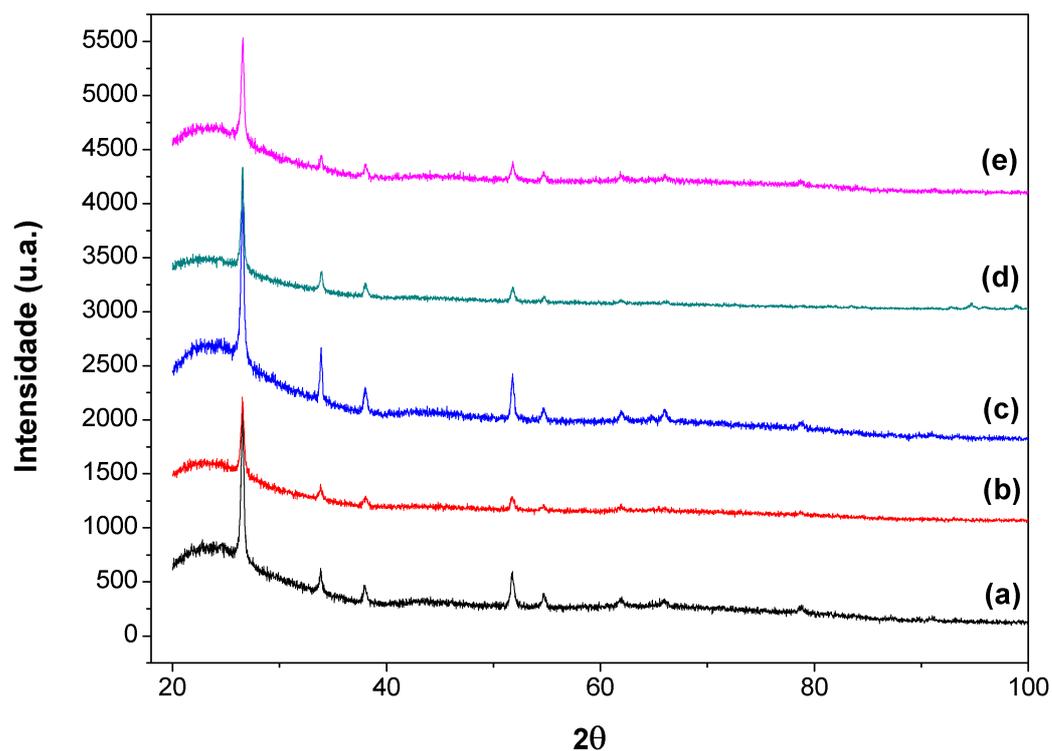


Figura 6.23 Difratoogramas de raios-X dos filmes finos de (a) SnO₂, (b) SnO₂:Sb 4% mol, (c) SnO₂:Sb 8% mol, (d) SnO₂:Sb 12% mol e (e) SnO₂:Sb 18% mol.

Tabela 6.1 Tamanho de cristalito, espessuras dos filmes finos, índice de refração e fator de empacotamento em função da concentração de Sb.

Amostra	Cristalito (nm)	Espessura do Filme (nm)	Índice de Refração	Fator de Empacotamento
SnO ₂	26,1	101,1	2,058	1,05
ATO-4%	24,5	73,1	1,965	0,96
ATO-8%	26,0	95,7	1,982	0,98
ATO-12%	27,1	116,6	2,065	1,06
ATO-18%	16,7	75,1	1,980	0,97

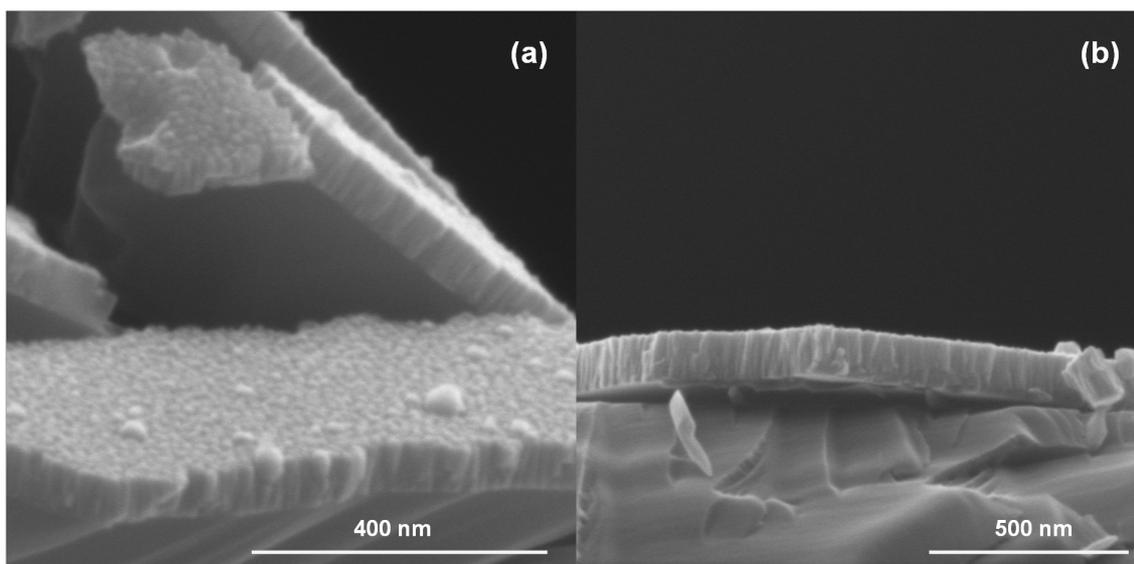


Figura 6.24 Imagens de FEG-SEM de filmes finos de (a) $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 4% mol e (b) $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 12% mol.

A Figura 6.25 mostra imagem de AFM de um filme fino de ATO-12% depositado a 700°C . A tamanho médio dos grão foi obtido utilizando-se o software ImageJ, cujo valor é de 30 nm. O valor médio dos grão é praticamente o mesmo que fora obtido pela Eq. 5.1. A imagem sugere que os filmes são bem compactos e que também constatado pela Eq. 5.2, os mesmos apresentam compactação mínima de aproximadamente 96%.

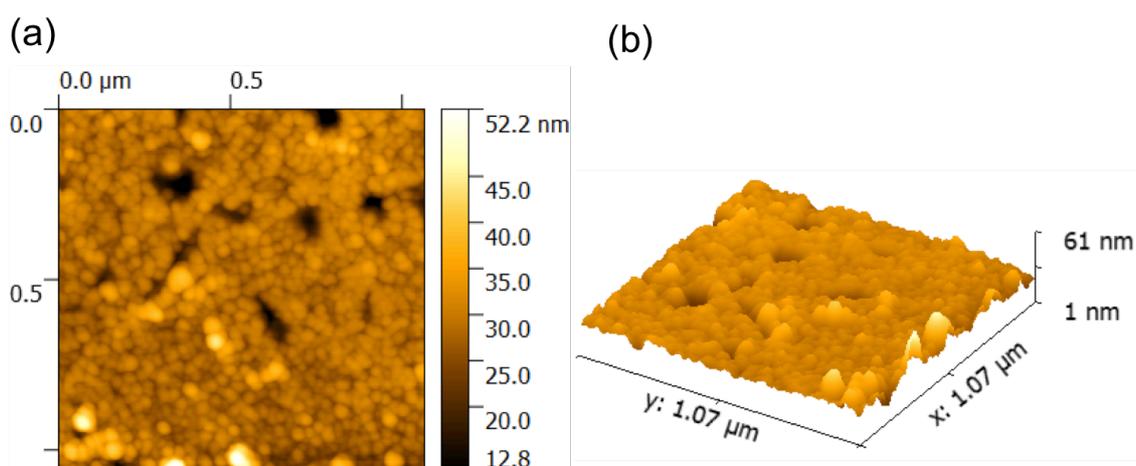


Figura 6.25 Imagem de Microscopia de Força Atômica do filme fino de ATO-12% depositado a 700°C . (a) Imagem Topográfica e (b) imagem tridimensional.

A fim de estudarmos as propriedades de transporte de carga de filmes finos depositados por PED, primeiramente busca-se avaliar os contatos metálicos utilizados no preparo das amostras (detalhes: vide item 5.4.6). Para este trabalho utilizou-se contatos de In/Ag visando a produção de um contato elétrico ôhmico com as amostras de ATO. Neste sentido, avalia-se o comportamento para voltagem (V) em função da corrente aplicada (I), utilizando-se a configuração do método da sonda quatro pontas. A Figura 6.26 mostra curvas de voltagem em função da corrente aplicada. Pode-se observar que a relação entre os mesmos é uma reta, neste caso, os ajustes lineares tiveram coeficiente de correlação igual a 1, indicando que os mesmos são ôhmicos. Conhecendo-se as espessuras das amostras, pode-se utilizar a Eq. 3.17 para o cálculo das resistividade elétrica em função da concentração de Sb a temperatura ambiente.

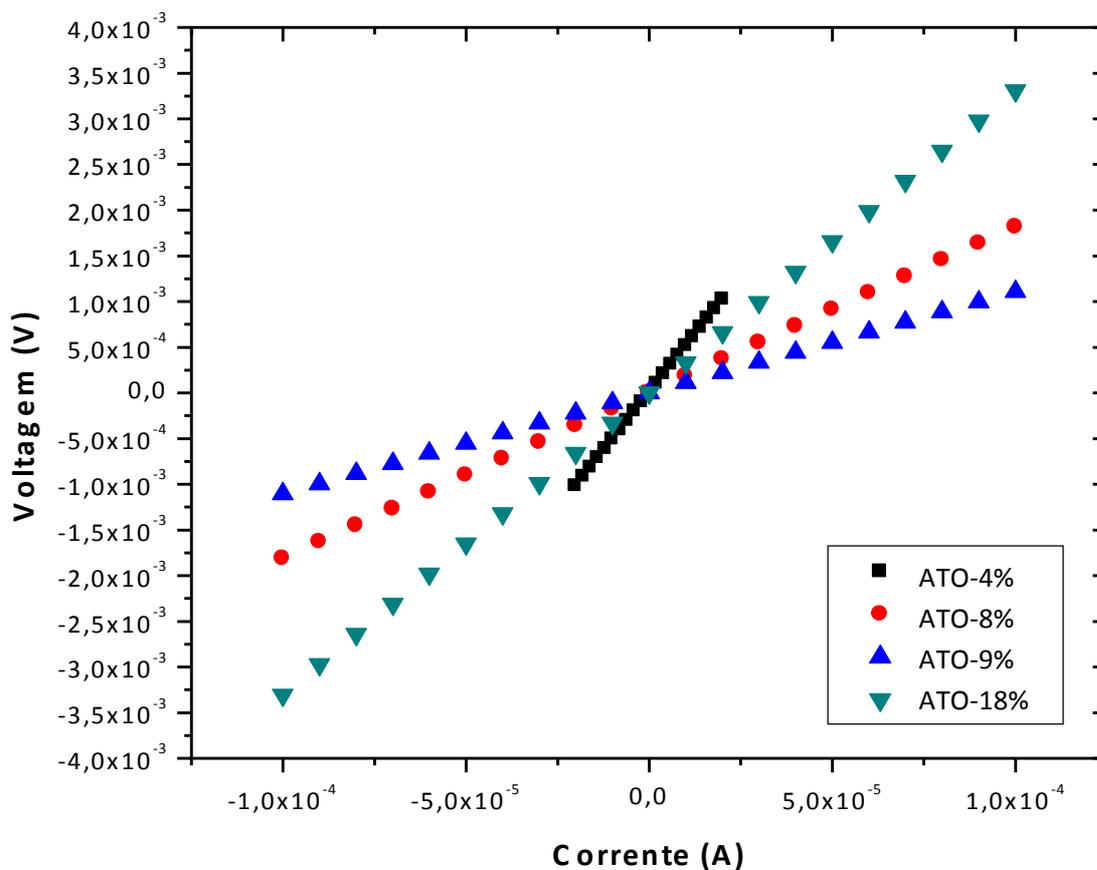


Figura 6.26 Curvas de voltagem em função da corrente aplicada para filmes de ATO com 4%, 8%, 12% e 18% em mol de Sb.

A Figura 6.27 ilustra a relação da resistividade elétrica em função da concentração em mol de Sb. Desta forma, pode-se observar que a menor resistividade foi obtida utilizando-se o alvo com 12% de Sb.

Neste contexto, conhecer a densidade de portadores de carga, assim como sua mobilidade é de grande importância para determinação dos modelos de transporte de carga. Para tal, utiliza-se medias de efeito Hall, ou seja, medias da voltagem Hall em função do campo magnético aplicado na amostra. O coeficiente linear dessa relação é proporcional à densidade de portadores de carga. Conhecendo-se a resistividade elétrica e a densidade de portadores de carga pode-se calcular a mobilidade eletrônica μ . A Figura 6.28 mostra a densidade de portadores de carga e a mobilidade eletrônica em função da concentração de Sb.

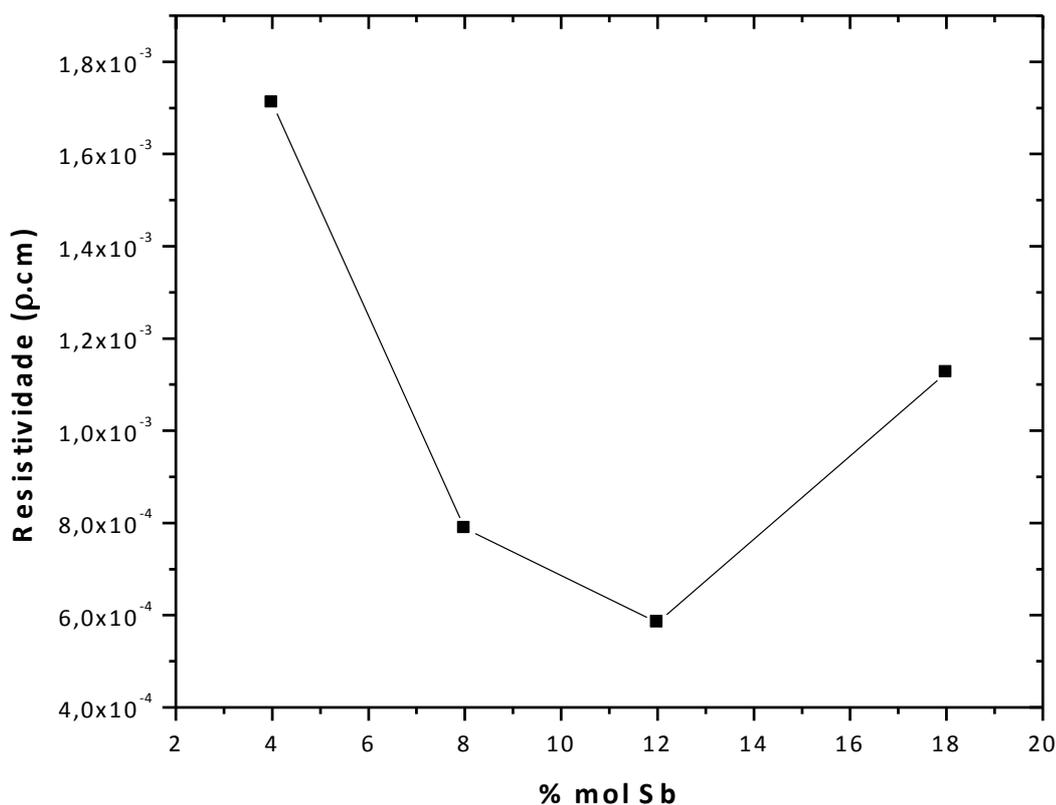


Figura 6.27 Relação da resistividade elétrica em função da concentração em mol de Sb para filmes finos obtidos por PED.

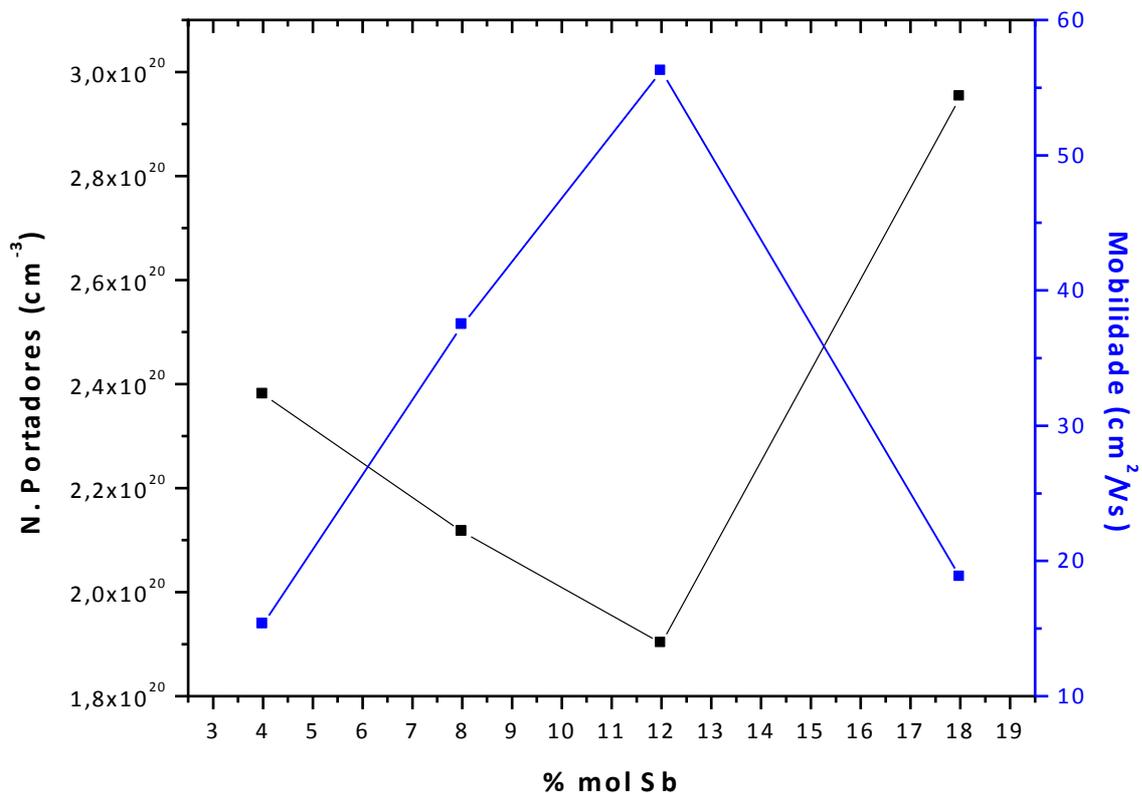


Figura 6.28 Curvas de densidade de portadores de carga e mobilidade eletrônica em função da concentração de Sb para filmes finos depositados por PED.

Uma vez estudadas as propriedades destes filmes em função o concentração de Sb, escolheu-se aquele que teve a menor resistividade elétrica para ser estudado e obter mais informações acerca dos mecanismos de transporte de carga nesse tipo de sistema, filmes finos de ATO. A Figura 6.29 ilustra o fragmento do fluxo de pesquisa que será discutido a seguir.

A fim de que possamos comparar os resultados obtidos em filmes finos depositados pelo método CDP, produziu-se filmes ultrafinos por PED com 45 nm de espessura. Neste sentido, essas amostras produzidas por PED foram depositadas a temperatura ambiente e, posteriormente, receberam o mesmo procedimento de tratamento térmico que os produzidos via CDP, de forma que a principal diferença entre os mesmos fosse o método de obtenção. O lote de amostras estudadas foram depositadas ao mesmo tempo, para que fosse evitado possíveis diferenças durante a etapa de deposição.

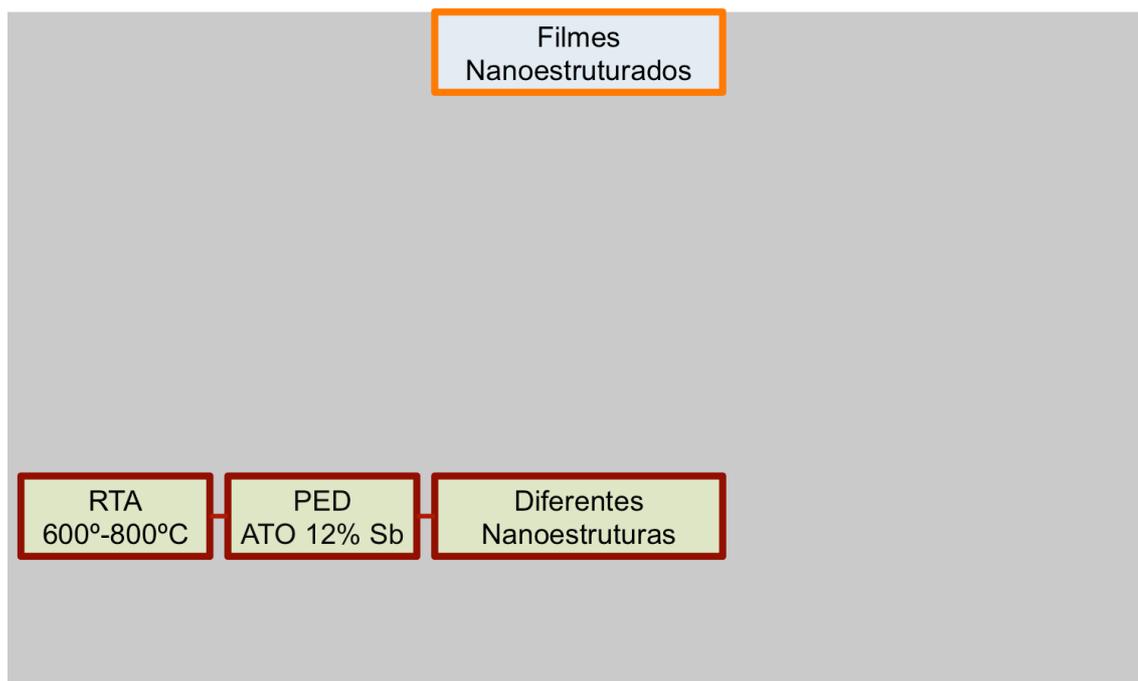


Figura 6.29 Fragmento do fluxo de pesquisa: estudo de deposição do filmes ultrafinos pelo PED para os alvos de ATO 12% mol Sb.

A Figura 6.30 mostra imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes ultrafinos depositados por PED a temperatura ambiente e depois tratados termicamente a 600°C, 700°C e 800°C. Os valores de rugosidade RMS obtidos a partir destas imagens foram, respectivamente, 3,87 Å, 3,85 nm e 4,38 Å. Pode-se notar pelos valores RMS e pelas imagens que a amostra tratada a 700°C apresentou modificações relevantes em relação as de 600°C e 800°C. O tamanho médio dos grão obtidos para a amostra a 700°C foi de 8 nm.

A Figura 6.31 ilustra curvas da resistividade em função da temperatura para SnO₂ (espessura: 100nm), e filmes de ATO-12% tratados termicamente a 600°C, 700°C e 800°C, com taxas de aquecimento de 30°C/s por 10min. A curva da Fig. 6.31(a) mostra um comportamento típico de materiais semicondutores, ou seja, a resistividade aumenta com a diminuição da temperatura. Já as amostras dopadas, apresentaram uma transição metal-semicondutor (MST), a 150 K [Fig. 6.31(b)], a 225K [Fig. 6.31(c)] e [Fig. 6.31(d)] 150K.

Nistor e colaboradores reportam a obtenção e as propriedades de transporte de filmes finos de ZnO depositados por PED [89]. Os filmes foram crescidos sob substratos de safira a temperaturas entre 300-400°C. Os autores reportam MST a temperatura de 150K, sendo os resultados interpretados em termos de uma correção quântica para a condutividade. Neste caso, o ZnO foi considerado um óxido condutor desordenado, sendo que sua alta densidade de portadores ($2,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) leva o semiconductor a um estado degenerado. Nistor relata que a presença de um mínimo em $\rho(T)$ pode ser explicado por correções quânticas para a condutividade na abordagem semi-clássica de Boltzmann, o qual é resultado de efeitos de localização fraca e interações de Coulomb relacionados a existência de uma desordem estrutural. Tal abordagem pode ser aplicada quando o comprimento de onda Fermi λ_F [$2\pi/(3\pi^2 n)^{1/3}$] e o livre caminho médio eletrônico Λ [$h/\rho n e^2 \lambda_F$] são comparáveis, ou seja, $\lambda_F \approx \Lambda$, sendo ρ resistividade elétrica, n a densidade de portadores de carga e e a carga do elétron.

Para as amostras observada na Figura 6.31, os valores de λ_F ($\sim 3,5$ nm) e Λ ($\sim 2,2$ nm) são comparáveis, portando podemos utilizar a abordagem citada acima para analisar as mesmas.

Desta forma, duas correções quântica na condutividade devem ser feitas para que possamos interpretar as curvas de $\rho(T)$: uma corresponde ao efeito de localização fraca e a outra a interação elétron-elétron. Logo, nota-se que Λ é consideravelmente menor que a espessura do filme, sendo assim, os dados experimentais foram ajustados a Eq. 6.3, correspondente à um sistema 3D.

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_0 + AT^{p/2} + BT^{1/2}} + CT^2 \quad (6.3)$$

Sendo que σ_0 está relacionado a resistividade residual ρ_0 ($\sigma_0 = 1/\rho_0$), $AT^{p/2}$ descreve o efeito de localização fraca devido interferência quântica das funções de ondas retro-espalhadas pelas impurezas, p depende da natureza da interação ($p=2$: elétron-elétron, $p=3$: elétron-fônon) e $BT^{1/2}$ corresponde a interação elétron Coulomb re-normalizada por efeitos de auto-interferência,

segundo Nistor. Ademais, o termo CT^2 contabiliza as contribuições do espalhamento em altas temperaturas. A Tabela 6.2 mostra um resumo dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais.

Tabela 6.2 Parâmetros utilizados para o ajuste da Eq. 6.3 com os dados experimentais.

		Amostras		
		ATO-12% 600°C	ATO-12% 700°C	ATO-12% 800°C
Parâmetros	σ_0	577,043	542,036	550,975
	A	0,005	0,139	0,004
	B	0,602	1,465	1,264
	C	8.10^{-10}	1.10^{-9}	1.10^{-9}

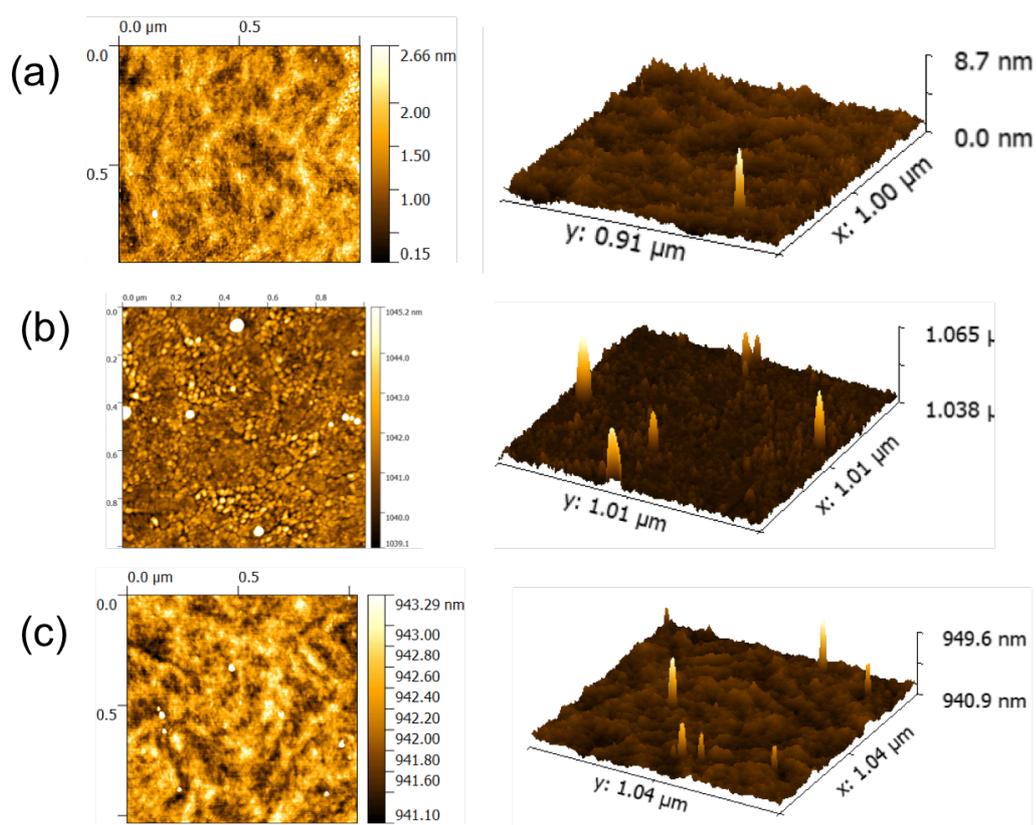


Figura 6.30 Imagens de AFM de filmes ultrafinos (45 nm, ATO 12%) obtidos por PED e tratados em diferentes temperaturas, a esquerda imagem topográfica e a direita a vista tridimensional; (a) 600°C, (b) 700°C e (c) 800°C.

Os ajustes realizados com $p=2$ e $p=3$ não alteraram o coeficiente de ajuste uma vez que a contribuição deste termo que contabiliza o efeito de localização fraca é pequeno. Assim, nota-se que a maior contribuição para a correção quântica vem das interações de Coulomb elétron-elétron.

Alguns pesquisadores atribuem esse efeito a competição entre os portadores de carga termicamente ativados e o espalhamento de cargas livres em semicondutores degenerados [89]. Com efeito, os resultados reportados em literatura e neste trabalho indicam que a MST é favorecida pela desordem estrutural pelo adição do dopante ou de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, geradas pelo método de deposição em si.

Shikha e colaboradores reportam um estudo acerca dos mecanismos de transporte de carga em filmes ultrafinos de SnO_2 (entre 5nm e 40nm), sem adição de dopantes, depositados por “*pulsed-DC magnetron reactive sputtering*” [90]. Os autores demonstram que devido a concentração de defeitos, vacâncias de oxigênio, é possível observar MST para o óxido sem a presença impurezas extrínsecas. É reportado que os filmes apresentam comportamento 2D, baixa resistividade elétrica ($\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) e que a correção que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de localização fraca.

Além disso, Serin e colaboradores também observaram a presença de interações elétron-elétron em filmes finos de ATO (500nm), mas produzidos por técnicas sol-gel [91]. Os autores demonstram a utilização de correções quânticas do modelo de condutividade e concluem que o MST é observado devido a desordem estrutural do material, sendo que esta correção é realizada em função do termo $BT^{1/2}$ (Eq. 6.3). Para o regime VRH 3D, é calculado um valor de 2 nm para o salto do elétron a 250K.

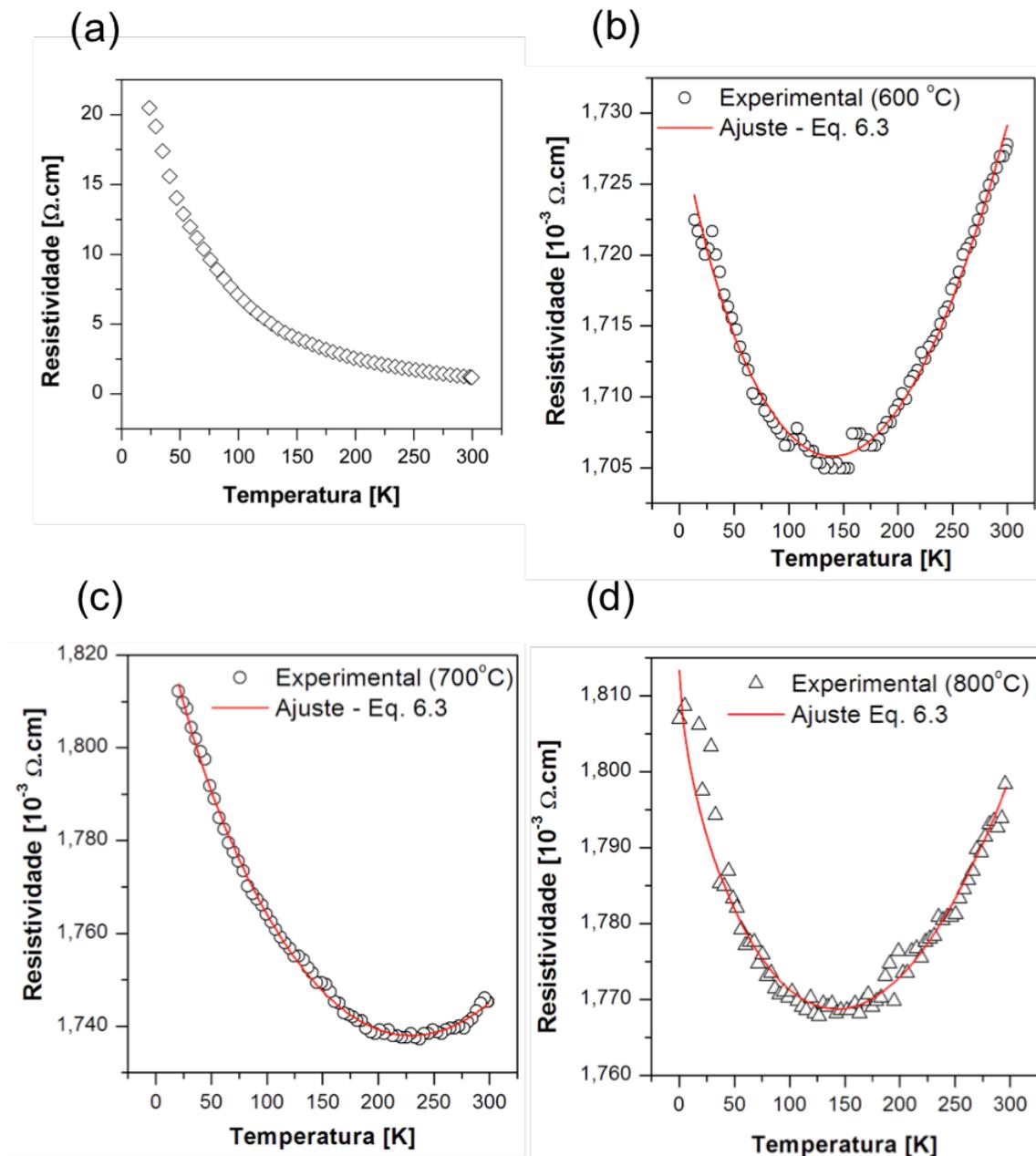


Figura 6.31 Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para (a) SnO_2 , (b) ATO-12% tratado a 600°C , (c) ATO-12% tratado a 700°C e (d) ATO-12% tratado a 800°C .

Neste contexto, outro trabalho interessante que reporta resultados semelhante acerca dos mecanismos de transporte de carga em filmes finos dos sistema ATO, obtidos a partir de suspensões de nanocristais em meio aquoso, é a tese de doutorado da pesquisado Giraldi [92]. Em seu estudo, a fim de melhor ajustar os dados experimentais obtidos em medidas de resistividade

elétrica em função da temperatura, a mesma utiliza uma combinação entre dois tipos de transporte de carga, o termicamente ativado e o VRH 3D. Em suas análises, a pesquisadora demonstra que o salto do elétron no modelo de Mott (Eq. 3.14) é da ordem do tamanho das nanopartículas que compõe o filme fino (~ 2 nm). Entretanto, em contradição aos trabalhos citados acima, Giraldi discorre que a condução ocorre uniformemente por todo o grão, o que justificaria a ocorrência do mecanismo VRH. A Figura 6.28 mostra o esquema do mecanismo de transporte de carga proposto. Até aquele momento, não havia relatos acerca da segregação do Sb para superfícies preferenciais e que a condução DC no interior dos nanocristais de ATO era nula.

Desta forma, os resultados reportados pelos pesquisadores citados acima, assim como os resultados apresentados neste trabalho sugerem que a hipótese representada na Figura 6.11 é o provável mecanismo de transporte de carga em amostras nanoestruturadas do sistema $\text{SnO}_2:\text{Sb}$.

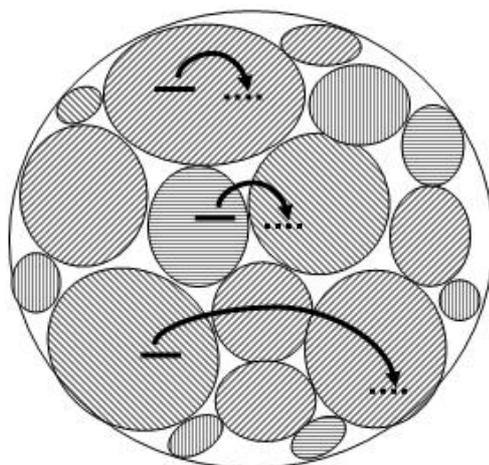


Figura 6.32 Esquema do mecanismo de transporte de carga proposto por Giraldi. [Adaptado de 92]

Assim, neste contexto, vamos supor que estamos analisando dois filmes finos do mesmo material com a mesma concentração de impurezas, sendo (A) composto por partículas de tamanho A e (B) composto de partículas

de tamanho B ($B > A$). Neste caso, aplicando a função logarítmica na Eq. 3.13 teríamos uma equação do tipo $y(x) = a + b \cdot x$, ou seja, $\ln[\rho(T)] = \ln[\rho_0] + T_0^{1/4} \cdot T^{1/4}$, nesta expressão, $T_0^{1/4}$ é o coeficiente angular da reta. Sabendo que $R(T)$ é proporcional a $T_0^{1/4}$, para um sistema 3D (e a $T_0^{1/3}$ para um sistema 2D), quando aumentamos o tamanho a partícula, conseqüentemente, aumentamos o $R(T)$ e $T_0^{1/4}$. Como principal resultado, temos o aumento da resistividade elétrica, que é mais expressiva em baixas temperaturas. A Figura 6.29 ilustra uma representação desta suposição, sendo que o aumento da partícula A para partícula B, leva a curva A para a curva B. Com efeito, se considerássemos o modelo da Figura 6.28, sendo que o salto pode ocorrer de qualquer localização da partícula, tanto de seu interior quanto de seu contorno, o aumento do tamanho da partícula não necessariamente provoca o aumento de $R(T)$.

Portanto, uma das implicações do modelo proposto é que provavelmente a resistividade elétrica em filmes nanoestruturados de ATO não será menor que $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Tal expectativa não inviabiliza a aplicação deste material como condutor transparente em dispositivos opto-eletrônicos. Lou demonstra com sucesso a substituição do ITO pelo ATO em displays de OLEDs.

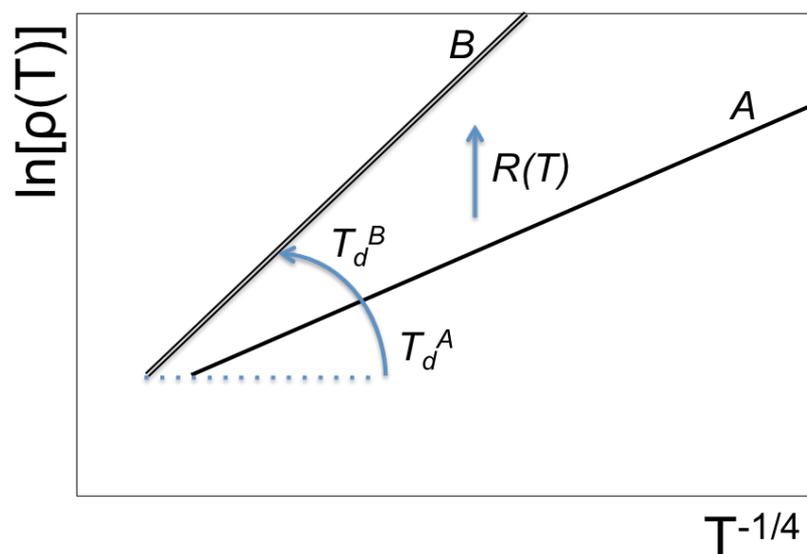


Figura 6.33 Representação das conseqüências da hipótese apresentada neste trabalho.

Em suma, comparando-se os dois métodos utilizados neste trabalho para obtenção dos filmes ultrafinos, pode-se notar que foi possível produzir filmes finos e ultrafinos de alta qualidade. Utilizando-se o método PED, os filmes depositados apresentaram baixa resistividade ($\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) e alta mobilidade ($55 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), a baixa resistividade elétrica foi observada mesmo efetuando a cristalização da amostra após a deposição dos mesmos e com apenas 45nm de espessura. Até o momento, desconhecemos a existência de relatos na literatura que apresentam tais resultados. Acerca do método CDP, a mesma performance só é obtida para amostras com 70nm, entretanto, filmes produzidos por métodos coloidais geralmente apresentam mobilidade em torno de $1-10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Não obstante, a deposição coloidal tem grande potencial de aplicação na indústria opto-eletrônica, uma vez que para produção de filmes a partir de nanocristais coloidais é simples e de baixo custo.

7 CONCLUSÕES

A principal conclusão deste trabalho é que o mecanismo de transporte de carga em sistemas nanoestruturados ocorre preferencialmente por saltos de alcance variável (VRH) através de facetas preferenciais, sendo estes limitados ao tamanho dos domínios cristalinos e concentração de Sb. Esta conclusão está baseada em três resultados/observações chave.

- a) Os átomos dopantes tendem a se difundir preferencialmente para determinados planos cristalográficos a fim de reduzir a energia superficial total, compensando o excesso de energia das facetas, arestas e vértices;
- b) A distância média entre os saltos no mecanismo VRH é da ordem do tamanho dos nanocristais;
- c) Transição metal-semicondutor tipicamente observados em sistemas altamente dopados ou com grande desordem estrutural.

A consequência fundamental deste modelo para filmes finos nanoestruturados é que, muito provavelmente, a resistividade elétrica reportada aqui está próxima do seu limite inferior, uma vez que o tamanho médio dos cristais ATO estão próximos do raio de Bohr para o SnO_2 e o salto será maior ou igual a ~ 2 nm.

8 TRABALHOS FUTUROS

O modelo proposto está baseando nos resultados obtidos analisando-se nanopartículas de forma individual e caracterizações elétricas em filmes finos. Desta forma, a fim de se obter maior assertividade no mesmo, propõe-se um estudo detalhado de microscopia eletrônica de transmissão da seção transversal de filmes finos nanoestruturados, assim como a utilização da metodologia desenvolvida por Stroppa a fim de se determinar a localização os átomos de Sb [76-78]. Outras estruturas, como por exemplo nanofios, do sistema ATO poderiam ser avaliadas visando-se testar a generalização do modelo proposto para este óxido condutor transparente. Ademais, cálculos *ab initio* poderiam ser utilizados para se estudar o possível limite inferior da resistividade elétrica ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), utilizando-se como condições de contorno a segregação do átomos de Sb e o tamanho dos nanocristais.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARADAY, M.; On the color of colloidal gold. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, n. 145, 1857.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] DREXLER, K.E.; Engines of Creation, Fourth Estate, London, 1996
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] PARREIRA, P.M.R., Filmes Finos de Óxidos Metálicos: Estudo e Aplicações, **Tese**, Faculdade de Ciências e Tecnologia de Lisboa, 2011
- [9] KARUNAKARAN, C.; RAADHA, S.; GOMATHISANKAR, P, Microstructures and optical, electrical and photocatalytic properties of sonochemically and hydrothermally synthesized SnO₂ nanoparticles, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 549, p. 269, 2013.
- [10] JOSHI, B.N.; YOON, H.; YOON, S.S., Structural, optical and electrical properties of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition, **Journal of Electrostatics**, v. 71, n. 1, p. 48, 2013.
- [11] ZHU, M.W.; HUANG, N.; GONG, J.; ZHANG, B.; WANG, Z.J.; SUN, C.; JIANG, X., Growth of ZnO nanorod arrays by sol-gel method: transition from two-dimensional film to one-dimensional nanostructure, **Appl. Phys. A**, v. 103, p. 159, 2011.
- [12] ZHAO, C.X.; HUANG, K.; DENG, S.Z., XU, N.S.; CHEN, J., Investigation of the effects of atomic oxygen exposure on the electrical and field emission properties of ZnO nanowires, **Applied Surface Science**, v. 270, p. 82, 2013.
- [13] ROY, T.K.; SANYAL, D.; BHOWMICK, D.; CHAKRABARTI, A., Temperature dependent resistivity study on zinc oxide and the role of defects, **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 2, p. 332, 2013.

- [14] JENG, J., The influence of annealing atmosphere on the material properties of sol–gel derived SnO₂:Sb films before and after annealing, **Applied Surface Science**, v. 258, p. 5981, 2012.
- [15] YANAGIYA, S.; NONG, N.V.; XU, J., SONNE, M.; PRYDS, N., Thermoelectric Properties of SnO₂ Ceramics Doped with Sb and Zn, **Journal of Electronic Materials**, v. 40, n. 5, p. 674, 2011.
- [16] WU, F.D.; WU, M.; WANG, Y., Antimony-doped tin oxide nanotubes for high capacity lithium storage, **Electrochemistry Communications**, v. 13., p. 433, 2011.
- [17] BENRABAH, B.; BOUAZA, A.; KADARI, A.; MAAREF, M.A., Impedance Studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process, **Superlattices and Microstructures**, v. 50, p. 591, 2011.
- [18] LU, H.F.; HONG, R.Y.; WANG, L.S.; XIE, H.D.; ZHAO, S.Q., Preparation of ATO nanorods and electrical resistivity analysis, **Materials Letters**, v. 68, p. 237, 2012.
- [19] KOEBEL, M.M.; NADARGI, D.Y.; JIMENEZ-CADENA, G.; ROMANYUK, Y.E., Transparent, Conducting ATO Thin Films by Epoxide-Initiated Sol–Gel Chemistry: A Highly Versatile Route to Mixed-Metal Oxide Films, **Applied Materials and Interfaces**, v.4, p. 2464, 2012.
- [20] ZHONG, X.; YANG, B.; ZHANG, X.; JIA, J.; YI, G., Effect of calcining temperature and time on the characteristics of Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the sol–gel method, **Particuology**, v. 10, p. 365, 2012.
- [21] KIM, Y.C.; YOON, C.H.; PARK, J.; YOON, J., HAN, N.S.; SONG, J.K.; PARK, S.M.; HA, J.S., **Thin Solid Films**, Effect of Sb doping on the opto-electronic properties of SnO₂ nanowires, v. 520, p. 6471, 2012.
- [22] MONTERO, J.; GUILÉN, C.; HERRERO, J., Nanocrystalline antimony doped tin oxide (ATO) thin films: A thermal restructuring study, **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 37, 2012.
- [23] LIU, S.; JIANG, W.; LIU, C.; DING, W.; CHAI, W., Preparation and characterization of ATO nanoparticles by various coprecipitation, **J. Mater. Sci: Mater Electron**, v. 24, p. 594, 2013.
- [24] LIN, Y.; LEE, H.; KU, C.; CHOU, L.; WU, A.T., Bandgap narrowing in high dopant tin oxide degenerate thin film produced by atmosphere pressure chemical vapor deposition, **Applied Physics Letters**, v. 102, p. 111912, 2013.
- [25] SCHULER, T., KRAJEWSKI, T., GROBELSEK, M.A., AEGERTER, M.A.; Influence of structure zone model parameters on the electrical properties of ZnO:Al sol-gel coatings, **Thin Solid Films**, v. 502, p. 67, 2005.
- [26] LU, Z.; ZHOU, J.; WANG, A.; WANG, N.; YANG, X., Synthesis of aluminium-doped ZnO nanocrystals with controllable morphology and enhanced electrical conductivity, **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 4161, 2011.

- [27] BURUNKAYA, E.; KIRAZ, N.; KESMEZ, O.; ÇAMURLU, H.E.; ASILTÜRK, M.; ARPAÇ, E., Preparation of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nano particles by hydrothermal synthesis, **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 55, p. 171, 2010.
- [28] ELLMER, K.; Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 34, p. 3097, 2001.
- [29] ZHANG, S B.; WEI, S.H.; ZUNGER, A., Intrinsic-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, **Physical Review B**, v. 63, p. 075205, 2001.
- [30] KIMA, H.; PIQUE, A.; HORWITZ, J.S.; MURATA, H.; KAFABI, Z.H.; GILMORE, C.M.; CHRISEY, D.B, Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices, **Thin Solid Films**, v. 377, p. 798, 2000.
- [31] CHANG, J.F.; KUO, H.H.; LEU, I.C.; HON, M.H., The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor, **Sensors and Actuators B**, v. 84, p. 258, 2002.
- [32] SHIM, J.B.; KIM, H.S.; CHANG, H.; KIM, S., Growth and optical properties of aluminum-doped zinc oxide nanostructures on flexible substrates in flexible electronics, **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 22, p. 1350, 2011.
- [33] YIN, Y.; ALIVISATOS, A.P., Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface, **Nature**, v. 437, n. 7059, p. 664, 2005.
- [34] XU, J.; GE, J.P.; LI, Y D., Solvothermal synthesis of monodisperse PbSe nanocrystals, **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 6, p. 2497, 2006.
- [35] DALMASCHIO, D.J.; LEITE, E.R., Detachment Induced by Rayleigh-Instability in Metal Oxide Nanorods: Insights from TiO₂, **Crystal Growth and Design**, v. 12, n. 7, p. 3668, 2012.
- [36] NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G, Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles, **Chem.-Eur. J.**, v. 12, n. 28, p. 7282, 2006.
- [37] WENHUA, L.; ZAMANI, R.; IBANEZ, M.; CADAVID, D.; SHAVEL, A.; MORANTE, J.R.; ARBIOL, J.A.; CABOT, A., Metal Ions To Control the Morphology of Semiconductor Nanoparticles: Copper Selenide Nanocubes, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, n. 12, p. 4664, 2013.
- [38] NIEDERBERGER, M., Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles, **Accounts Chem. Res.**, v. 40, n. 9, p. 793, 2007.
- [39] HENCH, L.L.; WEST, J. K., The Sol-Gel Process, **Chem. Rev.**, v. 90, n. 1, p. 33, 1990.
- [40] TRENTLER, T.J.; DENLER, T.E.; BERTONE, J.F.; AGRAWAL, A.; COLVIN, V.L. Synthesis of TiO₂ nanocrystals by nonhydrolytic solution based reactions, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 121, n. 7, p. 1613, 1999.

- [41] 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, p. 2196, 2004.
- [42] JOO, J.; KWON, S.G.; YU, J.H.; HYEON, T., Synthesis of ZnO nanocrystals with cone, hexagonal cone, and rod shapes via non-hydrolytic ester elimination sol-gel reactions. **Adv. Mater.**, v. 17, n. 15, p. 1873, 2005.
- [43] NARAYANASWAMY, A.; XU, H.F.; PRADHAN, N.; KIM, M.; PENG, X.G, Formation of nearly monodisperse In_2O_3 nanodots and oriented-attached nanoflowers: Hydrolysis and alcoholysis vs pyrolysis, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, n. 31, p. 10310, 2006.
- [44] GARNWEITNER, G.; ANTONIETTI, M., NIEDERBERGER, M., Nonaqueous synthesis of crystalline anatase nanoparticles in simple ketones and aldehydes as oxygen-supplying agents, **Chem. Commun.**, n. 3, p. 397, 2005.
- [45] SILVA, R.O., Tese, Síntese não aquosa de nanocristais de óxidos metálicos, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [46] TRINDADE, T.; Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives, **Chem. Mater.**, v. 13, n. 11, p. 3843, 2001.
- [47] HENGLEIN, A.; Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, **Chem Rev.**, v. 89, n. 8, p. 1861, 1989.
- [48] STEIGERWALD M.L.; BRUS, L.E.; Semiconductor crystallites: a class of large molecules, **Acc. Chem. Res.**, v. 23, n. 6, p. 183, 1990.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] WELLER, H.; Quantized semiconductor particles: a novel state of matter for materials science, **Adv. Mater.**, v. 5, n. 2, p. 88, 1993.
- [52] HAGFELDT, A.; GRAETZEL, M.; Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, **Chem. Rev.**, v. 95, n. 1, p. 49, 1995.
- [53] FENDLER, J.H.; MELDRUM, F.C., The colloid chemical approach to nanostructured materials, **Adv. Mater.**, v. 7, n. 7, p. 607, 1995.
- [54] ALIVISATOS, A.P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, **J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 31, p. 13226, 1996.
- [55] 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.

- [56] 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.
- [57] 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, 2004.
- [58] SHKLOVSKII, B.I., EFROS, A.L., Electronic Properties of Doped Semiconductors, **Springer Series in Solid-State Sciences**, p. 202-227, Berlin, 1984.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] WENNER, F.; A method of measuring earth resistivity, **Bulletin of the Bureau of Standards**, v. 12, p. 469, 1915.
- [69] VALDES, L.; Resistivity measurements on germanium for Transistors, **PROC. I.R.E.**, v. 42, p. 420, 1954.

- [70] 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.
- [71] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; JEARL, W.; **Fundamentos de Física Teórica 3: Eletromagnetismo**, 8ª Edição, Editora LTC, 2009.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] BUONSANTI, R.; MILLIRON, D., Chemistry of Doped Colloidal Nanocrystals, **Chem. Mater.**, v. 25, p.1305, 2013.
- [76] 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.
- [77] STROPPIA, D.G.; MONTORO, L.A.; BELTRAN, A.; CONTI, T.G.; SILVA, R.O.; ANDRES, J. LEITE, E.R.; RAMIREZ, A.J., Dopant Segregation Analysis on Sb:SnO₂ Nanocrystals, **Chem. Eur. J.**, v. 17, p. 11515, 2011.
- [78] STROPPIA, D.G.; MONTORO, L.A.; BELTRAN, A.; CONTI, T.G.; SILVA, R.O.; ANDRES, J. LEITE, E.R.; RAMIREZ, A.J., Anomalous oriented attachment growth behavior on SnO₂ nanocrystals, **Chem. Commun.**, v. 47, p. 3117, 2011.
- [79] NISTOR, M; MANDACHE, N.B.; PERRIE, J., Pulsed Electron Beam Deposition of Oxide Thin Films, **Appl. Phys. A**, v. 41, p. 165205, 2008.
- [80] SANG, N.D.; QUANG, P. H.; NGOC, D.Q.; Pulsed Electron Deposition (PED) - A Novel Tool for Growth of Thin Films, **Communications in Physics**, v. 22, n. 1, p. 65-73, 2012.
- [81] 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, 2010.

- [82] SAADEDDIN. I.; HILAL H.A.; PECQUENARD, B.; MARCUS, J.; MANSOURI, A.; SUBRAMANIAN, M.A.; CAMPET, G., Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO₂ ceramics: Enhancement of electrical conductivity, **Solid State Sciences**, v. 8, p. 7-13, 2006.
- [83] 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.
- [84] GONÇALVES, R.H.; LEITE, E.R., The Colloidal Nanocrystal Deposition Process: an Advanced Method to Prepare High Performance Hematite Photoanodes for Water Splitting, **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 2250, 2014.
- [85] GONÇALVES, R.H.; LEITE, L.D.T; LEITE, E.R., Colloidal WO₃ Nanowires as a Versatile Route to Prepare a Photoanode for Solar Water Splitting, **ChemSusChem**, v. 5, p. 234, 2012.
- [86] GONÇALVES, R.H.; LIMA, B.H.R.; LEITE, E.R., Magnetite Colloidal Nanocrystals: a Facile Pathway to Prepare Mesoporous Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 6012, 2011.
- [87] LOU, L.; WOOD, V.; NIEDERBERGER, M., High-Quality Electrodes Spin-Cast from Preformed Antimony-Doped Tin Oxide Nanocrystals for Thin Film Optoelectronics, **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 4901, 2013.
- [88] SKOROMETS, V.; NEMEC, H.; KOPECEK, J.; KUZEL, P.; PETERS, K.; FATTAKHOVA-ROHLFIND, D.; VETUSHKA, A.; MULLER, M.; GANZEROVA, K.; FEJFAR, A., Conductivity Mechanisms in Sb-Doped SnO₂ Nanoparticle Assemblies: DC and Terahertz Regime, **J. Phys. Chem. C**, v. 119, p. 19485, 2015.
- [89] NISTOR, M.; GHERENDI, F.; MANDACHE, N.B.; HEBERT, C.; PERRIERE, J.; SEILER, W., Metal-Semiconductor Transition in Epitaxial ZnO Thin Films, **J. Appl. Phys.**, v.106, p. 103710, 2009.
- [90] BANSAL, S.; KASHYAP, S.C.; PANDYA, D.K., Metal-Semiconductor Transition and Negative Magneto-Resistance in Degenerate Ultrathin Tin Oxide Films, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 483, 2015.
- [91] SERIN, T.; YILDIZ, A.; SERIN, N.; YILDIRIM, N.; ZYURT, F.; KASAP, M., Electron–Electron Interactions in Sb-Doped SnO₂ Thin Films, **J. Elec. Mat.**, v. 39, n. 8, p. 1152, 2010.
- [92] GIRALDI, T.R., Contribuição da Química Coloidal para Novas Estratégias de Deposição de Filmes Finos de Óxidos: Um estudo no sistema SnO₂:Sb, **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de São Carlos, 2007.