

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Emerson Aparecido Floriano

**UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA ESTRUTURA DE BANDAS DE
ENERGIA EM FILMES FINOS DE SnO_2**

BAURU

2008

Emerson Aparecido Floriano

UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA ESTRUTURA DE BANDAS DE
ENERGIA EM FILMES FINOS DE SnO₂.

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob Orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi e Co-Orientação do Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano.

Bauru

2008

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Floriano, Emerson Aparecido.

Uma contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de SnO_2 / Emerson Aparecido Floriano, 2008.
106 f. il.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

1. Filmes finos. 2. Dióxido de estanho. 3. Sol gel. 4. Estrutura de bandas. 5. Superfície.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EMERSON APARECIDO FLORIANO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de maio do ano de 2008, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química e Bio-química/ Instituto de Biociências de Botucatu, Prof. Dr. SERGIO RICARDO DE LAZARO do(a) Universidade Estadual de Ponta Grossa, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de EMERSON APARECIDO FLORIANO, intitulado "UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA ESTRUTURA DE BANDAS DE ENERGIA EM FILMES FINOS DE SnO_2 ". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI

Prof. Dr. SERGIO RICARDO DE LAZARO

**Dedico este trabalho a minha querida esposa
Juliana e também aos meus pais, Antônio e
Irene.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, pela vida e pela oportunidade de poder realizar este trabalho.

Agradeço ao professor, orientador e amigo Luis Vicente de Andrade Scalvi pela oportunidade, colaboração, confiança, paciência, apoio, disponibilidade e orientação deste trabalho.

Agradeço ao professor, co-orientador e amigo Julio Ricardo Sambrano pelo apoio e colaboração, que contribuíram muito para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a professora Ligia de Oliveira Ruggiero pela disponibilidade do espectrofotômetro.

Agradeço a Dra. Viviany Geraldo pelas medidas de fotocondutividade em função do comprimento de onda de excitação, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos colegas de laboratório Alex, Jorge, Leandro, Evandro e Tatiane pelas colaborações no preparo das amostras utilizadas neste trabalho, discussões e também na realização de algumas medidas.

FLORIANO, E. A. **Uma contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de SnO₂**, 2008, 106 f. Dissertação (Mestre em Ciência de Tecnologia de Materiais)- UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

RESUMO

Dióxido de estanho, SnO₂, é um material semicondutor com transição de banda de energia (*bandgap*) larga, sendo que para o cristal (*bulk*), a energia pode variar de 3,6 até 4,2 eV, dependendo do método utilizado no preparo do material e também do método teórico utilizado para o cálculo do *bandgap*. Suas propriedades ópticas, elétricas e estruturais são responsáveis pela grande quantidade de aplicações tecnológicas, tais como sensores para detecção de gases, dispositivos óptico-eletrônicos, varistores e mostradores (*displays*) de cristal líquido entre outras. A natureza de transição de bandas de energia de SnO₂ tem sido motivo de controvérsia entre vários trabalhos já publicados, tanto teóricos quanto experimentais. Neste trabalho, apresentamos uma revisão de trabalhos teóricos e experimentais, selecionados da literatura, a respeito da natureza da transição direta ou indireta do *bandgap* do material. Apresentamos também um estudo das propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de SnO₂, depositados sobre substrato de vidro e principalmente sobre substrato de quartzo, pela técnica de *dip-coating* via sol-gel. A influência dos dopantes foi analisada através de caracterização estrutural por difração de raios-X e também através de medidas de absorção óptica. Além disso, também foram realizados cálculos da estrutura de bandas do cristal (*bulk*), superfície (110) e superfície (101), usando métodos de Primeiros-Princípios. Estes resultados são comparados ao *bandgap* obtido experimentalmente através de dados de absorção óptica e fotocondutividade em função do comprimento de onda da luz.

Palavras-chave: dióxido de estanho, sol gel, filmes finos, estrutura de bandas, superfície.

ABSTRACT

Tin dioxide, SnO_2 , is a wide bandgap semiconductor. For the bulk, the bandgap energy may vary in the range 3.6 to 4.2eV, depending on the method used for its preparation or on the theoretical method employed for the bandgap calculation. The combination of its optical, electrical and structural properties is responsible by the large number of technological applications, such as gas sensors, opto-electronic devices, varistors and liquid crystal displays, among others. The bandgap nature has been the focus of controversy among many published papers, either experimental as well as theoretical. In this work, we present a review of published theoretical and experimental papers, selected from the literature, concerning the direct or indirect bandgap nature. A study of optical and structural properties of SnO_2 thin films, deposited by the sol-gel-dip-coating technique, on glass and mainly quartz substrates, is also shown. The influence of doping is also analyzed by the structural characterization through X-ray diffraction data as well as optical absorption measurements. Besides, band structure calculation is also shown, performed on bulk, besides (110) and (101) surfaces, using the First Principles method. These results are compared to experimentally obtained bandgap, through experimental data of optical absorption and photoconductivity as function of light wavelength.

Keywords: tin dioxide, sol-gel, thin films, band structure diagram, surface

Lista de Ilustrações

Figura 1: Diagrama esquemático simplificado mostrando os níveis de energia das bandas de valência e condução para (a) isolantes, (b) metais e (c) semicondutores. Figura adaptada (Sze, 1985).....	17
Figura 2: Estrutura cristalina do SnO ₂ . Os parâmetros de rede a , b , c estão representados.	18
Figura 3: (a) exemplo de transição direta entre bandas e (b) exemplo de transição indireta entre bandas em função do momento (k) do cristal. Figura adaptada (Pankove, 1971).	23
Figura 4: Curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ em função do número de mergulhos (<i>dips</i>) do substrato na solução. O número de <i>dips</i> também está indicado (De Souza <i>et al.</i> , 1997).	26
Figura 5: Curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para filmes finos de SnO ₂ depositados em diferentes temperaturas de substrato. Figura adaptada (Serin <i>et al.</i> , 2006).	27
Figura 6: Absorção para filmes finos de SnO ₂ para vários filmes finos com diferentes temperaturas do substrato, na deposição (Patil <i>et al.</i> , 2003).	29
Figura 7: Filmes finos de SnO ₂ depositados sobre substrato de vidro com diferentes tratamentos (Gu <i>et al.</i> , 2000).....	32
Figura 8: Curva de absorção óptica de filmes finos de SnO ₂ depositados em diferentes temperaturas de substrato (Sundaram <i>et al.</i> , 1981).	33
Figura 9: Curva de absorção de filmes finos de SnO ₂ que passaram por tratamento térmico final de 450°C e filmes que passaram por processo de tratamento térmico em atmosferas controladas de oxigênio, argônio, ou hidrogênio, ou em vácuo (Seguttuvan <i>et al.</i> , 1997).....	35
Figura 10: Estrutura de bandas de energia do SnO ₂ . O nível de Fermi está representado no zero da escala de energia. Figura adaptada (Mishra <i>et al.</i> , 1995).....	37
Figura 11: Densidade de estados do SnO ₂ (Mishra <i>et al.</i> , 1995).....	38
Figura 12: Estrutura de bandas do SnO ₂ obtidas com o método <i>Tight Binding</i> (Robertson, 1979).....	39
Figura 13: Estrutura de bandas do SnO ₂ calculada por Godin e colaboradores (Godin e LaFemina, 1993).....	40
Figura 14: (a) Estrutura estequiométrica e (b) estrutura reduzida da superfície (110) de SnO ₂ (Godin e LaFemina, 1993).	43

Figura 15: (a) Estrutura estequiométrica da superfície (101) e (b) estrutura reduzida da superfície (101) do SnO ₂ (Katsiev <i>et al.</i> , 2007).....	43
Figura 16. (a) Estrutura de bandas da superfície (110) estequiométrica e (b) estrutura de bandas da superfície (110) reduzida. Figura adaptada (Godin e LaFemina, 1993).....	44
Figura 17. Estrutura de bandas da superfície (110) estequiométrica do SnO ₂ (Matti <i>et al.</i> , 2001).....	46
Figura 18: Estrutura de bandas da superfície (101) (Sambrano <i>et al.</i> , 2008).....	47
Figura 19: Fenômenos que ocorrem na interação da radiação incidente (I_0) com o material, onde parte da radiação é refletida (I_r), parte é absorvida (I_a) e parte é transmitida (I_t).49	
Figura 20: Diagrama de energia mostrando as transições eletrônicas em um cristal. G é geração de portadores entre-bandas, a e c mostram o processo de excitação, b e d representam o processo de recombinação de portadores, e é o processo de recombinação com a banda de valência (Sze, 1985).....	55
Figura 21: Alguns estágios que compõe a formação dos filmes finos. Figura adaptada (Morais, 2003).	62
Figura 22: Superfícies projetadas a partir do truncamento do <i>bulk</i> do material. (a) superfície (110) estequiométrica e (b) superfície (101) estequiométrica.	67
Figura 23: Difratoograma de raios-X de filme fino de SnO ₂ , depositado sobre substrato de quartzo. Estão indicadas as principais direções.....	69
Figura 24: Difratoograma de raios-X para filmes finos de SnO ₂ que passaram por diferentes tratamentos térmicos.....	71
Figura 25: Difratoograma de raios-X para filmes finos de SnO ₂ puro e SnO ₂ dopados com diferentes concentrações de Sb. As principais direções cristalográficas estão indicadas.	72
Figura 26: Espectro de transmitância do filme de SnO ₂ , obtido a partir da solução II.	75
Figura 27: Espectro de absorção do substrato de vidro e do substrato de quartzo.	76
Figura 28: Espectro de absorbância em filme fino de SnO ₂ , obtido a partir da solução I, com variação da velocidade de varredura do feixe. Em detalhe, a região de absorção do <i>bandgap</i> ampliada.	77
Figura 29. Estimativa do valor do <i>bandgap</i> do SnO ₂ , obtido a partir da solução I, considerando a transição entre bandas do tipo direta.	78

Figura 30: Estimativa do valor do <i>bandgap</i> do SnO ₂ considerando transição eletrônica do tipo indireta.....	79
Figura 31: Medidas de fotocondutividade em filmes finos de SnO ₂ realizadas a temperaturas diferentes.....	80
Figura 32. Avaliação do <i>bandgap</i> utilizando medidas de fotocondutividade realizadas nas temperaturas de 298 K, 200 K e 100 K, e considerando transição direta.....	81
Figura 33. Avaliação do <i>bandgap</i> utilizando medidas de fotocondutividade nas temperaturas de 298 K. e 100 K, e considerando transição indireta.	82
Figura 34: Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico (Redígolo, 2002).	84
Figura 35: Variação de E_g em função do tamanho do cristalito, assumindo transição direta.	85
Figura 36: Variação de E_g em função do tamanho do cristalito, assumindo transição indireta.	86
Figura 37: (a) Estrutura de bandas de energia do <i>bulk</i> de SnO ₂ obtida utilizando o programa CRYSTAL03 e (b) direções da Zona de Brillouin utilizadas no cálculo.	88
Figura 38: Densidade de estados (DOS) do <i>bulk</i> de SnO ₂ . (a) DOS projetado dos elétrons dos orbitais 5s e 5p dos átomos de estanho, (b) DOS projetado dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio e (c) DOS total.	89
Figura 39: (a) Estrutura de bandas de energia da superfície (110) estequiométrica e (b) direções da Zona de Brillouin utilizadas no cálculo.....	90
Figura 40: Densidade de estados (DOS) da superfície estequiométrica (110). (a) DOS projetado dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio, (b) DOS projetado dos orbitais 5s dos átomos de estanho, (c) DOS projetado dos orbitais 5p dos átomos de estanho e (d) DOS total.	91
Figura 41: (a) Estrutura de bandas de energia da superfície (101) estequiométrica e (b) direções da Zona de Brillouin utilizadas no cálculo.....	92
Figura 42: Densidade de Estados (DOS) da superfície (101) do SnO ₂ . (a) DOS projetado dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio, (b) DOS projetado dos orbitais 5s dos átomos de estanho, (c) DOS projetado dos orbitais 5p dos átomos de estanho e (d) DOS total.	94

Lista de Tabelas

Tabela 1. Energia do <i>Bandgap</i> e tipo de transição, utilizando diferentes métodos teóricos.	41
Tabela 2: Estimativa do tamanho do cristalito para filmes finos de SnO ₂ feitos a partir da solução I e da solução II, depositados sobre substrato de quartzo.	70
Tabela 3: Estimativa do tamanho do cristalito para filmes finos de SnO ₂ não dopado e SnO ₂ dopados com diferentes concentrações de Sb, depositados sobre substrato de vidro. .	73
Tabela 4: Coeficientes de textura (<i>C.T.</i>) de filmes finos de SnO ₂ , depositados sobre substrato de quartzo e de vidro.	74
Tabela 5: Energia do <i>Bandgap</i> e tipo de transição eletrônica obtida para o <i>bulk</i> e superfícies (110) e (101) de SnO ₂	95

Lista de Abreviaturas e Símbolos

θ	Ângulo de Bragg
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
E	Campo elétrico
E_o	Campo elétrico no vácuo
H	Campo magnético
H_o	Campo magnético no vácuo
q	Carga do elétron
cc	Centímetro cúbico
CI	Circuito Integrado
α	Coefficiente de absorção
cv	Coefficiente variacional
λ	Comprimento de onda da radiação eletromagnética
σ	Condutividade elétrica
h	Constante de Planck
ε	Constante dielétrica.
r	Coordenada da posição do elétron
A_μ	Coordenada de cada átomo da na cela unitária
Z, A, M, Γ , R, X, X'	Coordenadas do espaço recíproco (zona de Brillouin)
n_i	Densidade eletrônica no estado inicial
n_f	Densidade eletrônica no estado final

$N(E)$ Densidade de estados

D.O. Densidade Óptica

CVD Deposição a Vapor Químico

DRX Difração de raios-X

x Direção de propagação da onda eletromagnética

d_{hkl} Distância interplanar do cristal

DB Durand-Barthelat

eV Elétron-volt

E_c Energia da banda de condução

E_v Energia da banda de valência

E_F Energia de Fermi

E_p Energia de fônons

E_g Energia do *Bandgap*

$h\nu$ Energia do fóton incidente

L Espessura do filme fino

$\Phi_\mu(r,k)$ Funções de Bloch

G Geração de portadores

ν Frequência da onda eletromagnética

hkl Índices de Miller

n_c Índice de refração complexo

I_0 Intensidade da luz incidente no material

I_t Intensidade da luz transmitida, após passagem pelo material

I_a Intensidade da luz absorvida no material

I_r Intensidade da luz refletida na interface do material

$I(hkl)$ Intensidades dos picos de difração da amostra estudada

$I_0(hkl)$ Intensidades dos picos de difração de um material policristalino com orientação randômica

B Largura da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima

m_0 Massa do elétron

m_h^* Massa efetiva de buracos

m_e^* Massa efetiva de elétrons

MEV Microscopia eletrônica de varredura

k Momento do cristal

N Número de picos analisados no difratograma

AO Orbital atômico

$\psi(r,k)$ Orbital cristalino

ik Parte imaginária do índice de refração

n Parte real do índice de refração

μ Permeabilidade magnética

wt% Porcentagem em peso

P_{if} Probabilidade para que ocorra transição eletrônica de um estado de energia inicial para um estado de energia final

PS Pseudopotenciais

r_c Raio do cristalito

T.T. Tratamento Térmico

u.a. Unidade arbitrária

v Velocidade de propagação da onda eletromagnética

k Vetor coordenada do espaço recíproco

g Vetor de parâmetro direto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. MOTIVAÇÃO.....	22
2.1. A natureza da transição entre bandas de energias do SnO ₂	24
2.1.1. Revisão de trabalhos Experimentais.....	24
2.1.2. Revisão de trabalhos Teóricos.....	36
2.1.3. Estrutura eletrônica das Superfícies (110) e (101) de SnO ₂	42
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.....	49
3.1. Absorção Óptica.....	49
3.2. Difração de Raios-X.....	51
3.3. Fotocondutividade.....	54
3.4. Estrutura de bandas de energia.....	55
3.5. Relação entre as constantes ópticas e elétricas.....	56
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E NUMÉRICOS.....	61
4.1. Preparação das Amostras pela Técnica sol-gel- <i>dip-coating</i>	61
4.2. Caracterização das Amostras.....	64
4.2.1. Difração de Raios-X.....	64
4.2.2. Medidas de Absorbância e Transmitância.....	65
4.2.3. Cálculo da estrutura de bandas do <i>bulk</i> e superfícies (110) e (101).....	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5.1. Propriedades Estruturais.....	68
5.1.1. Difração de raios- X em filmes finos de SnO ₂	68
5.2. Propriedades Ópticas.....	75
5.3. Propriedades eletrônicas do Bulk e superfícies (110) e (101) de SnO ₂	87
6. CONCLUSÕES.....	96
7. REFERÊNCIAS.....	99
8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	106

1. INTRODUÇÃO

A descoberta de materiais semicondutores possibilitou um grande desenvolvimento da indústria eletrônica e de informática e conseqüentemente foi um grande avanço tecnológico, a saber, semicondutores estão presentes em todos os aparelhos eletrônicos, sejam na forma de componentes discretos como diodos, transistores e varistores ou na forma de circuitos integrados (CI), sendo que nestes casos, estão presentes nos *chips* dos processadores, dos circuitos de memórias, entre outros. Os semicondutores são utilizados nos aparelhos de televisão, nos aparelhos para realização de exames médicos e na grande maioria dos dispositivos que constituem os modernos aparelhos eletrônicos de uso diário.

Um semicondutor é, do ponto de vista de condução elétrica, um material que possui propriedades intermediárias entre os materiais condutores e os materiais isolantes (Callister, 2002). A energia dos elétrons em cristais semicondutores é descrita pela teoria de bandas de energia (Redígolo, 2002). Quando os átomos são colocados de forma organizada para formar um cristal, seus níveis de energia, que são degenerados, interagem formando as bandas de energia. A densidade de estados que os elétrons podem ocupar varia de modo praticamente contínuo, porém ainda é quantizada. As propriedades elétricas dos sólidos dependem da estrutura de bandas de energia. O *bandgap* (intervalo de energia proibida entre o nível mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência) diferencia as classes dos materiais metálicos, semicondutores e isolantes. Baseados nos conceitos mais tradicionais (Melo, 1974; Zuffo, 1976; Sze, 1985; Kittel, 2006), pode-se dizer que num material isolante, os elétrons da banda de valência, usados para formar as ligações químicas entre os átomos, estão fortemente ligados com os átomos da rede, pois as ligações químicas possuem forte caráter iônico. Estas ligações são difíceis de serem rompidas e

conseqüentemente não há elétrons livres na banda de condução, dessa forma, todos os níveis de energia da banda de valência são ocupados por elétrons. Os isolantes apresentam *bandgap* largo de energia, geralmente acima de 7 eV (Sze, 1985). Em condutores, a separação entre as bandas de valência e condução não é bem definida, a banda de condução pode estar parcialmente ocupada de elétrons ou sobreposta à banda de valência. Dessa forma, os elétrons que estão na banda de condução (parcialmente ocupada) ou os elétrons que estão sobrepostos na banda de valência podem se mover facilmente pela rede cristalina, tornando o material um excelente condutor elétrico. Num semiconductor comum, como Si ou Ge, a ligação entre os átomos da rede cristalina apresenta força moderada, de caráter covalente e dessa forma, as vibrações térmicas podem quebrar algumas dessas ligações. A quebra de uma ligação resulta na formação de um elétron livre na banda de condução e de um buraco na banda de valência. Assim, mesmo na temperatura ambiente o material pode apresentar alguma condutividade elétrica (Sze, 1985; Kittel, 2006). Cabe ressaltar que embora num material semiconductor a ligação covalente tenha força moderada, este tipo de ligação pode ser muito forte (comparável à ligação iônica); como no diamante, que não é um bom condutor elétrico; ou muito fraca, como nos polímeros (Askeland, 2003; Callister, 2002). A Figura 1 apresenta diagramas esquemáticos simplificados dos níveis de energia permitidos das bandas de valência (BV) e de condução (BC) para materiais isolantes, metálicos e semicondutores.

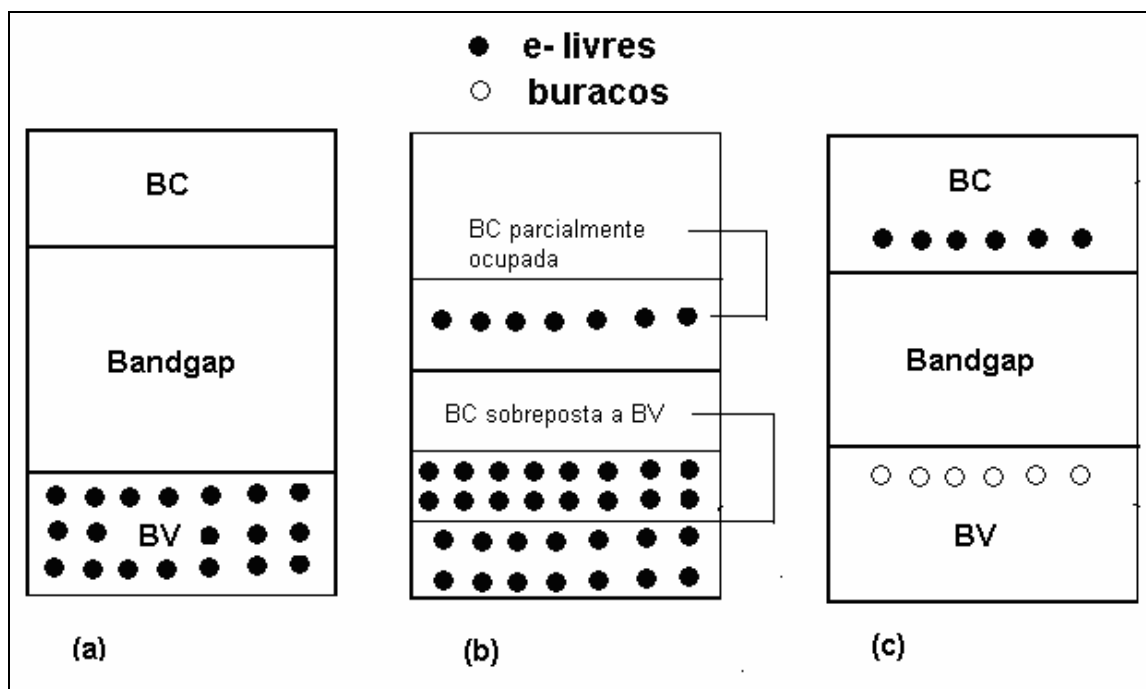


Figura 1: Diagrama esquemático simplificado mostrando os níveis de energia das bandas de valência e condução para (a) isolantes, (b) metais e (c) semicondutores. Figura adaptada (Sze, 1985).

Dióxido de Estanho, SnO_2 , é um óxido semicondutor com *bandgap* largo, na faixa de 3,6 a 4,1 eV (Mishra *et al.*, 1995; Senguttuvan *et al.*, 1996). Possui estrutura tetragonal tipo Rutilo com simetria tetragonal D_{4h}^{14} (grupo espacial $P4_2/mnm$), com dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio na cela unitária (Rantala *et al.*, 1999). Sua banda de valência é composta principalmente por orbitais O_{2p} e a banda de condução por orbitais Sn_{5s} e Sn_{5p} (Mishra *et al.*, 1995). A cela unitária do SnO_2 está representada na Figura 2, onde os oxigênios tri-coordenados formam um tetraedro distorcido ao redor dos átomos de estanho. Na Figura 2 estão também representados os parâmetros estruturais do rutilo, sendo que $a=b=4,737 \text{ \AA}$ e $c=3,186 \text{ \AA}$ (Muniz e Schmeits, 1983).

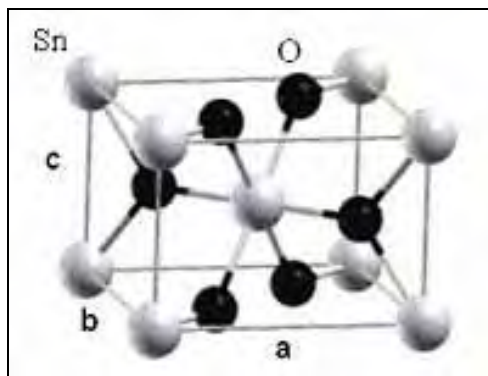


Figura 2: Estrutura cristalina do SnO_2 . Os parâmetros de rede **a**, **b**, **c** estão representados.

O SnO_2 apresenta alta transparência na região do espectro visível e alta refletividade na região do infravermelho. Durante seu processamento surgem defeitos, como vacâncias de oxigênio e espécies de estanho intersticiais (Rai *et al.*, 2006), que possuem caráter doador, e formam níveis de energia entre a banda de valência e banda de condução. A pequena energia de ionização desses níveis favorece o aumento populacional de elétrons na banda de condução, tornando o material um semicondutor com portadores majoritários constituídos de elétrons, sendo neste caso, chamado de semicondutor do tipo “n”. Assim, mesmo na forma pura, o material pode apresentar uma boa condutividade elétrica. Processos de dopagem (Rai *et al.*, 2006) são muito utilizados para aumentar a condutividade elétrica do material. A dopagem com átomos de Antimônio, por exemplo (Kim *et al.*, 2001), provoca um aumento da condutividade elétrica do material, pois quando o átomo de estanho, que contém 4 elétrons de valência, é substituído por um átomo de antimônio, que contém 5 elétrons de valência, o elétron em excesso, proveniente desse átomo, é excitado para banda de condução do material.

As estruturas eletrônicas do cristal (*bulk*) e das superfícies do SnO_2 , em conjunto com suas propriedades ópticas e estruturais, são responsáveis pelo grande número de aplicações tecnológicas (Rai *et al.*, 2006). Dentre as muitas aplicações, podemos destacar: desenvolvimento de células solares (Noronha, 2007), dispositivos óptico-eletrônicos (Cardoso *et al.*, 2005), mostradores (*displays*) de cristal líquido (Ray *et al.*, 1998), varistores (Oliveira *et al.*, 2006) e sensor para detecção de gases, sendo que esta última é uma das principais aplicações do material.

O estudo de sensores para detecção de gases está relacionado às características das superfícies do SnO_2 , por este motivo, o estudo das propriedades elétricas, ópticas, eletrônicas e estruturais destas superfícies é muito importante. A superfície (110) do SnO_2 merece destaque, pois é termodinamicamente e eletricamente mais estável (Godin e LaFemina, 1993; Yamaguchi *et al.*, 2005; Lin *et al.*, 2006), sendo por estes motivos muito estudada (Manassidis *et al.*, 1995; Kim *et al.*, 2001; Matti *et al.*, 2001; Sensato *et al.*, 2002). Ela também é responsável por inúmeras aplicações, tais como na forma de sensores para detecção de gases (Munich e Schmeits, 1983). Outra superfície que merece destaque é a (101), pois de acordo com Batzill e colaboradores (Batzill *et al.*, 2005), esta superfície é mais favorável em SnO_2 constituídos por cristalitos de dimensões nanométricas. As propriedades eletrônicas da superfície (101) também são fundamentais no estudo e no desenvolvimento de sensores para detecção de gases (Batzill *et al.*, 2005; Katsiev *et al.*, 2007; Sambrano *et al.*, 2008).

Muitos trabalhos encontrados na literatura divergem a respeito da natureza da transição eletrônica entre bandas (*bandgap*) do material. Experimentalmente, medidas de absorção óptica podem fornecer indicações sobre a natureza da transição eletrônica, ou seja, a transição que o elétron sofre ao passar da banda de valência para banda de condução

(Sundaram *et al.*, 1981). A simulação computacional aliada aos principais princípios da Física e da Química tem demonstrado grande importância no estudo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos. A simulação permite prever, tanto de modo qualitativo quanto de modo quantitativo, a estrutura e as propriedades eletrônicas de sistemas periódicos. Além disso, pode prever propriedades difíceis ou até mesmo impossíveis de serem obtidas experimentalmente (Cardoso *et al.*, 2005).

Apresentamos neste trabalho um estudo das propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de SnO_2 não-dopados e SnO_2 dopados com antimônio (Sb), depositados sobre substrato de quartzo e de vidro. Apresentamos também cálculos da estrutura de bandas do cristal (*bulk*) e das superfícies (110) e (101), realizados através de métodos de Primeiros-Princípios. Com o propósito de propiciar uma correlação entre trabalhos teóricos e experimentais, acreditamos que a análise computacional, via métodos de estrutura eletrônica, possam auxiliar e proporcionar informações relevantes que podem ser utilizadas como complemento àquelas obtidas por técnicas experimentais, proporcionando uma excelente oportunidade de intercâmbio entre a teoria e o experimento.

Este trabalho está dividido em seções que mostram a motivação do trabalho, princípios físicos dos métodos e técnicas utilizados, técnicas experimentais de caracterização empregadas, métodos de simulação numérica de Primeiros-Princípios, resultados e discussões, e conclusão.

Na parte da motivação, está apresentada uma breve revisão de diversos trabalhos experimentais e teóricos publicados sobre o assunto envolvendo a natureza da transição eletrônica do material, incluindo também a estrutura eletrônica das superfícies (110) e (101). Os princípios físicos das técnicas empregadas estão descritos na terceira seção. Na quarta seção estão descritas as técnicas experimentais utilizadas para caracterização óptica,

elétrica e estrutural do material, incluindo o método de simulação numérica utilizado. Os resultados e discussões estão apresentados na quinta seção, e as principais conclusões fecham o trabalho na sexta e última seção.

2. MOTIVAÇÃO

A natureza da transição entre bandas de energia de SnO_2 tem sido motivo de controvérsia entre vários trabalhos já publicados. Na literatura existem trabalhos cujos resultados indicam que o material apresenta *bandgap* do tipo direto e outros onde o SnO_2 tem *bandgap* indireto. Segundo Jacquemin e colaboradores (Jacquemin *et al.*, 1972), a complexidade da estrutura eletrônica de SnO_2 dificulta a determinação precisa da natureza da transição.

A transição eletrônica entre bandas (*bandgap*) pode ser direta ou indireta. A transição eletrônica do tipo direta ocorre quando o mínimo da banda de condução (BC) e o máximo da banda de valência (BV) estão associados ao mesmo momento (k) do cristal (Kittel, 2006). GaAs e InP são exemplos de materiais que apresentam *bandgap* do tipo direto. A transição do tipo indireta envolve fótons e fônons no processo, pois neste caso, o mínimo da banda de condução (BC) e o máximo da banda de valência (BV) estão associados a valores diferentes do momento (k) do cristal (Kittel, 2006). Si, Ge e GaP são exemplos de materiais que apresentam *bandgap* do tipo indireto. A Figura 2 traz os dois tipos de diagramas de bandas de energia, de forma esquemática, que podem ocorrer num material semiconductor. Nestes diagramas, temos a energia das bandas em função do momento (k) do cristal. A Figura 3 (a) apresenta um exemplo de transição direta, enquanto que na Figura 3 (b) temos um exemplo de transição indireta, onde E_g é a energia do *bandgap*, E_p é a energia de fônons, $h\nu$ é a energia do fóton, E_i é a energia inicial e E_f é a energia final.

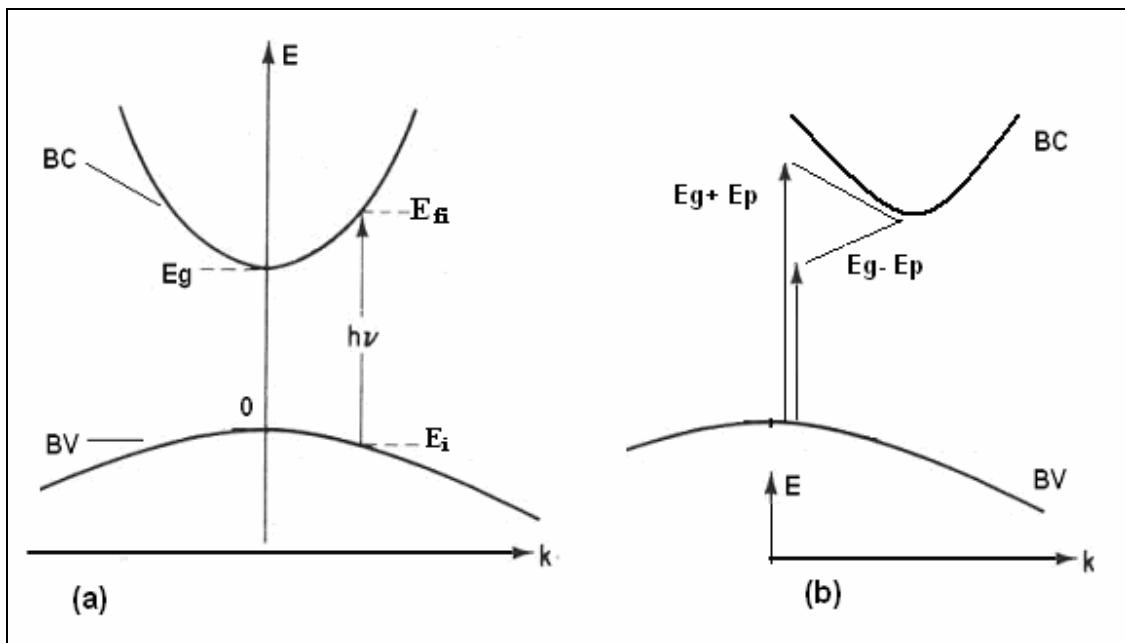


Figura 3: (a) exemplo de transição direta entre bandas e (b) exemplo de transição indireta entre bandas em função do momento (k) do cristal. Figura adaptada (Pankove, 1971).

Experimentalmente, a magnitude da energia do *bandgap* de um material semiconductor pode ser obtida através da técnica de absorção óptica, pois neste processo, a absorção fundamental corresponde à excitação do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (Pankove, 1971). O momento de um fóton (h/λ) que incide num cristal (λ é o comprimento de onda da radiação incidente) é muito pequeno quando comparado ao momento do cristal (h/a_o) (o termo a_o representa o parâmetro de rede do material cristalino). Dessa forma, o processo fóton-absorção deve conservar o momento do elétron. De acordo com a equação 1, dada abaixo, o coeficiente de absorção (α), para uma dada energia de fóton incidente ($h\nu$), pode ser expresso pelo produto da probabilidade para que ocorra a transição eletrônica de um estado inicial para um estado final (P_{if}), e densidades eletrônicas no estado inicial (n_i) e no estado final (n_f), ou seja (Pankove, 1971):

$$\alpha(h\nu) = A \sum p_{if} \cdot n_i \cdot n_f \quad (1)$$

A probabilidade para que ocorra transição direta entre bandas é maior do que para a transição indireta, uma vez que no processo de transição direta, um fóton incidente com energia maior que a energia do *bandgap* pode promover a transição eletrônica da BV para a BC, enquanto que o processo de transição indireta envolve energia de fótons e de fônons, pois neste caso, o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão associados a valores diferentes de k (Pankove, 1971). A natureza da transição eletrônica é muito importante para a utilização do material em aplicações ópticas, sendo que dispositivos como diodo emissor de luz (LED) e lasers semicondutores, utilizam materiais que possuem estrutura de bandas de energia do tipo direta (Sze, 1985).

2.1. A natureza da transição entre bandas de energias do SnO_2

Nesta subseção, será apresentada uma breve revisão de alguns trabalhos selecionados na literatura, experimentais e teóricos, a respeito da natureza da transição eletrônica (*bandgap*) do material.

2.1.1. Revisão de trabalhos Experimentais

Como será visto na subseção 3.1, medidas de absorção óptica podem fornecer uma estimativa da energia e também uma indicação a respeito da natureza da transição eletrônica de um semicondutor. Através de dados de absorção óptica é possível determinar o coeficiente de absorção (α), desde que a espessura do material seja conhecida (Sundaram *et al.*, 1981). Através de gráficos de $(\alpha h\nu)^{2/y}$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), é possível obter uma indicação a respeito da natureza da transição eletrônica de um

semicondutor, onde y pode assumir os valores de 1 (um) ou 4 (quatro), dependendo da natureza do *bandgap* do material. Se a natureza da transição eletrônica do material for do tipo direta, a extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$) para o valor da ordenada igual a zero fornece uma estimativa da energia do *bandgap*. Por outro lado, se a natureza da transição eletrônica do material for do tipo indireta, a extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$) para o valor da ordenada igual a zero é que fornece uma estimativa da energia do *bandgap*. (Sundaram *et al.*, 1981).

De Souza e colaboradores (De Souza *et al.*, 1997), utilizaram o método *sol-gel-dip-coating* (Racheva *et al.*, 1997) para deposição de filmes finos de SnO_2 . As suspensões coloidais de SnO_2 foram preparadas utilizando como precursores tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro, estes substratos foram limpos utilizando detergente neutro (Extran). A taxa de mergulho (*dip*) foi de 5 cm/min. Após cada *dip*, os filmes foram condensados em ar durante 10 min., em seguida passaram por tratamento térmico intermediário, em atmosfera ambiente, a temperatura de 100°C por 20 min. O tratamento térmico final foi feito a temperatura de 600°C por um período de duas horas. Foram produzidos filmes de 10, 20 e 30 camadas. Medidas de difração de Raios-X indicaram que os filmes possuem direção preferencial de crescimento (101). Conforme será apresentado na subseção 5.1.1, nossos filmes, depositados sobre substratos de vidro e de quartzo, também apresentaram esta direção como a preferencial de crescimento. As propriedades ópticas do material foram estudadas utilizando a técnica de absorção óptica. A Figura 4 mostra a dependência linear da curva $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), para filmes com 10, 20 e 30 camadas,

obtida pelos autores, indicando que a transição eletrônica entre bandas do material é direta.

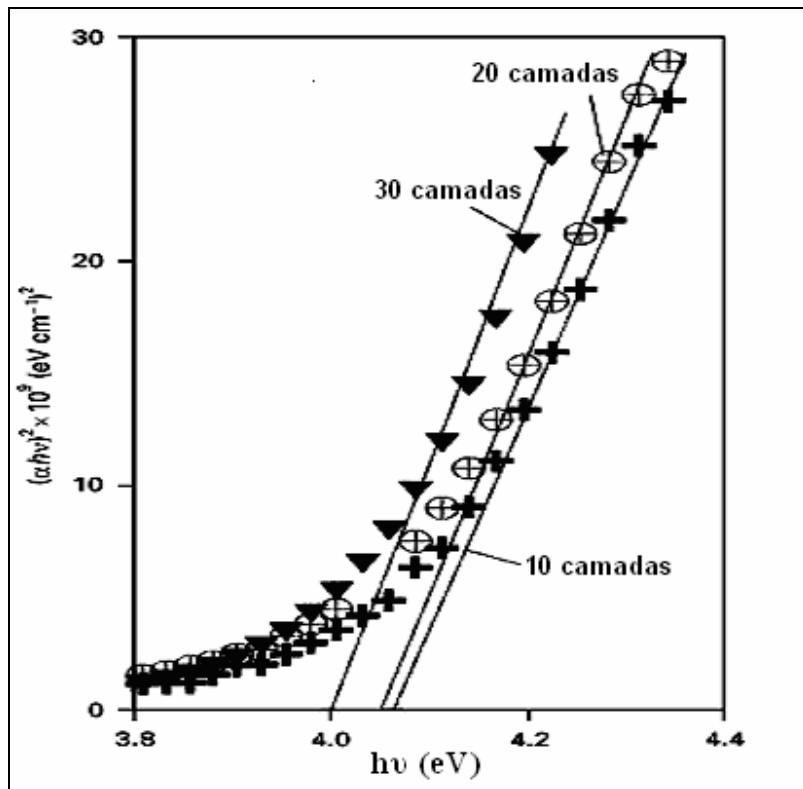


Figura 4: Curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ em função do número de mergulhos (*dips*) do substrato na solução. O número de *dips* também está indicado (De Souza *et al.*, 1997).

Serin e colaboradores (Serin *et al.*, 2006) estudaram as propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de SnO_2 , depositados sobre substrato de vidro, em diferentes temperaturas de substratos através da Técnica “Spray Pyrolysis” (Rajpure *et al.*, 2000). A solução utilizada foi composta de 32,21 wt% de álcool etílico, 40,35 wt% de H_2O (água) e 27,44 wt% de tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). A solução foi então pulverizada nos substratos de vidro, mantidos a temperaturas de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C, sendo que em seguida, os filmes foram rapidamente resfriados a

temperatura ambiente. Medidas de raios-X revelaram que os filmes depositados nas temperaturas de substrato de 300 e 350 °C apresentaram estrutura amorfa, mas que a partir da temperatura de substrato de 400°C, os filmes passaram a apresentar a estrutura cristalina da cassiterita. O aumento da temperatura de substrato provocou um aumento na cristalinidade do material com o aumento da intensidade do pico no plano (110). A Figura 5 mostra a dependência linear da curva $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), para filmes depositados nas temperaturas de substrato de 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente chamados de S1, S2, S3, S4 e S5, indicando que transição entre bandas do material é direta. Para o filme depositado na temperatura de 300°C o *bandgap* encontrado foi de 3,94 eV enquanto que o filme depositado na temperatura de 400°C apresentou o valor do *bandgap* ligeiramente maior, com energia de 3,96 eV.

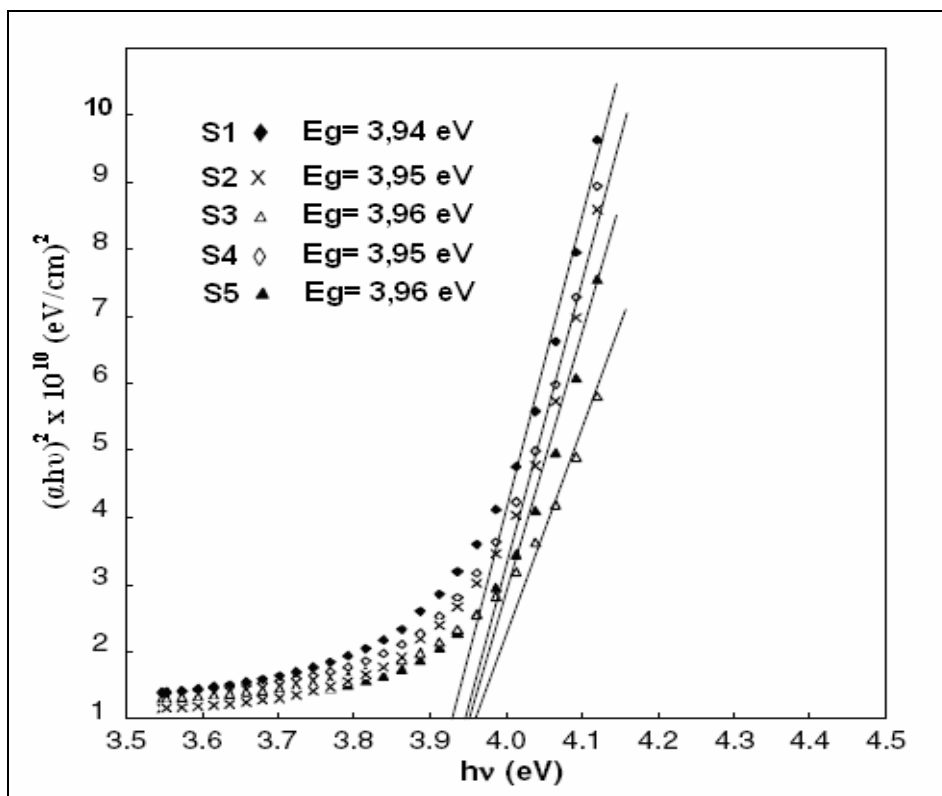


Figura 5: Curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para filmes finos de SnO_2 depositados em diferentes temperaturas de substrato. Figura adaptada (Serin *et al.*, 2006).

Patil e colaboradores (Patil *et al.*, 2003), utilizaram a técnica de dispersão sobre substratos quentes (“Spray Pyrolysis Technique”) (Rajpure *et al.*, 2000) para deposição de filmes finos de SnO_2 em diferentes temperaturas de substrato. As suspensões coloidais de SnO_2 foram preparadas utilizando como precursores tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em solução aquosa a 0,1 molar. A solução foi então pulverizada nos substratos de vidro. Os filmes foram preparados nas temperaturas de substrato de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C, respectivamente chamados de S1, S2, S3, S4 e S5. As amostras apresentaram espessuras finais de 0,95 μm , 0,90 μm , 0,78 μm , 0,59 μm e 0,40 μm respectivamente para as temperaturas de substrato de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°C. De acordo com os autores, a concentração de portadores foi a menor para amostra S1 e a maior para amostra S5. Medidas de difração de raios-X em todas as amostras indicaram forte intensidade do pico referente à direção (110). A caracterização óptica do material foi realizada através de medidas de absorção óptica na região do espectro visível. A Figura 6 mostra que a natureza da transição de bandas de energia é do tipo direta. Para amostra S1, a energia do *bandgap* foi 3,62 eV sendo que para amostra S4 a energia do *bandgap* foi de 3,87 eV. A explicação dos autores é que o aumento da concentração de portadores de carga (elétrons) provoca um aumento da absorção da luz por estes portadores, aumentando o coeficiente de absorção (α) e conseqüente a energia do *bandgap*.

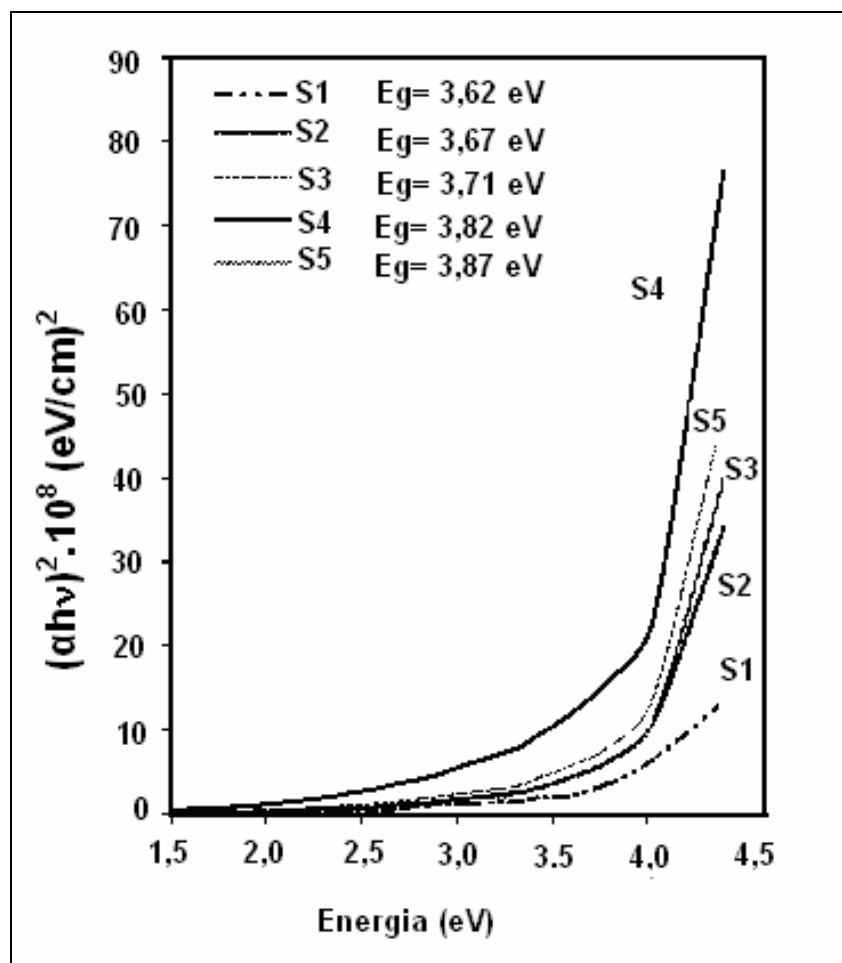


Figura 6: Absorção para filmes finos de SnO₂ para vários filmes finos com diferentes temperaturas do substrato, na deposição (Patil *et al.*, 2003).

É interessante notar que os dois trabalhos apresentados nos dois últimos parágrafos utilizaram o mesmo método para deposição dos filmes e também as mesmas temperaturas de substratos e que, mesmo assim, os valores de energia do *bandgap*, obtidos através da técnica experimental de absorção óptica, apresentaram valores diferentes. Isto pode ser devido as diferentes soluções utilizadas no preparo das amostras.

Filmes finos de SnO₂, de diferentes concentrações de portadores de carga (elétrons), depositados sobre substrato de vidro, foram preparados e caracterizados por Shanthi e

colaboradores (Shanthi *et al.*, 1980). Os filmes foram preparados pela Técnica “Spray Pyrolysis” (Rajpure *et al.*, 2000). A mistura utilizada foi de 0,7 molar de SnCl_4 , 10 molar de propanol e 0,2 molar de HCl . A taxa de pulverização utilizada foi de 10 cc/min. Medidas de absorção óptica indicaram que a natureza da transição eletrônica é do tipo direta. Houve variação da energia do *bandgp* de 3,9 eV até 4,5 eV, conforme aumentou a concentração dos portadores presente nas amostras. Este aumento da concentração de portadores provoca um aumento da absorção da luz por estes portadores, aumentando o coeficiente de absorção (α) e consequentemente a energia do *bandgap* (Patil *et al.*, 2003).

Filmes finos de SnO_2 foram também preparados por Terrier e colaboradores (Terrier *et al.*, 1997) através do método *sol-gel-dip-coating* (Racheva *et al.*, 1997). Para o filme não dopado, a solução de SnO_2 foi feita pela dissociação de 8,37 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de etanol, para o filme dopado com Sb, a solução foi feita pela dissolução de SbCl_3 em 10 ml de etanol. O processo de *dip-coating* foi realizado numa velocidade constante de 80 mm/min. Entre cada camada foi feito tratamento térmico intermediário na temperatura de 400°C por 40 min. em atmosfera ambiente. As amostras passaram por tratamento térmico final a 500°C durante 30 min. Medidas de absorção óptica indicaram que os filmes de SnO_2 apresentaram *bandgap* direto com energia em torno de 4 eV. Conforme será apresentado na subseção 4.1, nossas amostras também foram preparadas pelo método *sol-gel-dip-coating*, porém partindo de um precursor diferente, sendo que o processo de tratamento térmico intermediário que utilizamos também foi de 400°C por 10 min. As vantagens dessa técnica estão apresentadas na subseção 4.1.

Yadav e colaboradores (Yadav *et al.*, 2007), investigaram as propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de SnO_2 depositados sobre substrato de vidro em diferentes temperaturas, utilizando o método químico de evaporação reativa (Mergel *et al.*, 2000). O

método trabalha com o princípio da oxidação do SnCl_4 . As temperaturas de substratos utilizadas foram de 250°C, 300°C, 350°C, 400°C e 450°C. Medidas de difração de Raios-X revelaram que todos os filmes apresentaram direção preferencial de crescimento (101). A natureza do *bandgap* mostrou-se do tipo direta, com a energia aumentando conforme o aumento da temperatura do substrato, sendo que a energia do *bandgap* para temperatura do substrato de 250°C foi de 3,12 eV, enquanto que para temperatura de substrato de 500°C a energia foi de 3,25 eV.

Gu e colaboradores (Gu *et al.*, 2000) estudaram as propriedades ópticas de filmes finos de SnO_2 , produzidos pelo método *sol-gel-dip-coating* (Racheva *et al.*, 1997), depositados sobre substratos de vidro. As soluções de SnO_2 foram feitas pela dissolução de 10,12 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de etanol. Os filmes passaram por processo de *dip-coating* com velocidade constante de 60 mm/min. Como veremos na subseção 4.1, nossas amostras também foram preparadas pelo método *sol-gel-dip-coating*, porém a solução foi feita com um precursor diferente do utilizado pelo autor deste artigo. Para analisar a influência da amônia, três filmes diferentes foram preparados: o primeiro filme passou por tratamento térmico em ar a temperatura de 450°C por 30 min.; o segundo filme foi mantido em regime de confinamento em uma câmara contendo vapor de NH_3 (hidróxido de amônia concentrado), em solução aquosa por 5 min. em temperatura ambiente; o terceiro filme não passou por nenhum tipo de tratamento térmico final. Medidas de difração de Raios-X indicaram que a direção de crescimento (110) é preferencial no material. Medidas de absorção óptica, utilizadas na caracterização do material, indicaram a presença de *bandgap* indireto. A curva de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), para cada um dos três tipos de filmes, representada na Figura 7, mostra uma considerável região linear na

região de transição do *bandgap*. Pode ser verificado que o filme que não passou por processo de tratamento térmico apresentou *bandgap* com energia de 3,30 eV. O filme que passou por tratamento térmico em ar apresentou energia de *bandgap* de 3,60 eV. Por outro lado, o filme que foi mantido numa câmara de NH_3 apresentou energia de *bandgap* de 3,45 eV. Na subseção 5.2 poderemos verificar que quando consideramos o *bandgap* sendo do tipo direto, nossos filmes apresentaram *bandgap* de 3,60 eV, mesmo valor obtido pelo autor deste artigo para o filme que passou por tratamento térmico em ar, porém nossos filmes foram depositados sobre substrato de quartzo.

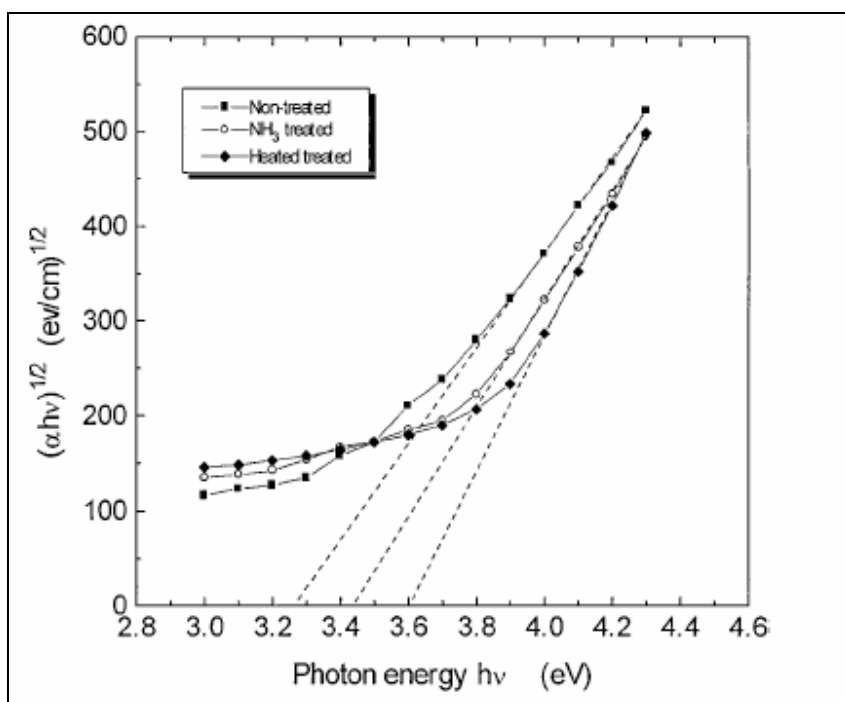


Figura 7: Filmes finos de SnO_2 depositados sobre substrato de vidro com diferentes tratamentos (Gu *et al.*, 2000).

Sundaram e colaboradores (Sundaram *et al.*, 1981), estudaram propriedades ópticas de filmes finos de SnO_2 preparados pela técnica de “Deposição a Vapor Químico-CVD” (Davazoglou, 1997), depositados sobre substrato de quartzo, nas temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C pelo princípio de oxidação de SnCl_4 (Sundaram *et al.*, 1981). Os filmes apresentaram espessura em torno de 100 nm. Medidas de absorção óptica, na região do espectro visível, indicaram que a transição entre bandas encontrada é do tipo indireta, com energia de 3,27 eV. A Figura 8 traz a curva $(\alpha)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$).

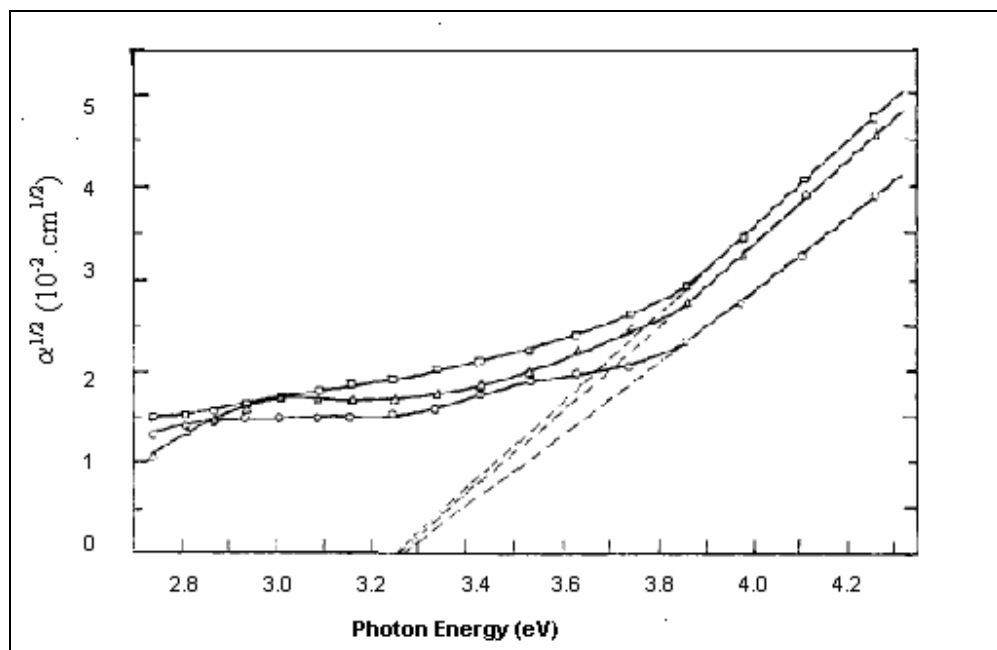


Figura 8: Curva de absorção óptica de filmes finos de SnO_2 depositados em diferentes temperaturas de substrato (Sundaram *et al.*, 1981).

Senguttuvan e colaboradores (Senguttuvan *et al.*, 1996), estudaram propriedades ópticas de filmes finos de SnO_2 não-dopado e SnO_2 dopados com antimônio (Sb),

preparados pelo método *sol-gel-dip-cotating* (Racheva *et al.*, 1997). Para o preparo do filme não-dopado, foi utilizado $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor; para o filme dopado com Sb foi utilizado o precursor SbCl_3 . Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro, com velocidades de deposição variando de 5 a 45 cm/min. Após cada mergulho na solução, os filmes foram mantidos em atmosfera controlada de solução saturada de NaCl (cloreto de sódio) por 15 min., passaram por tratamento térmico intermediário a 100°C por 20 min. e então foram submetidos a tratamento térmico final de 450°C durante 10 min. Os filmes apresentaram espessura em torno de 800 Å. Alguns filmes passaram por processo de tratamento térmico em atmosferas de oxigênio, argônio, vácuo e hidrogênio. A caracterização estrutural, através de medidas de difração de Raios-X, indicou que a direção preferencial de crescimento dos filmes foi a (110). Medidas de absorção óptica indicaram que os filmes possuem *bandgap* indireto. A Figura 9 mostra a curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton ($h\nu$) para filmes que passaram por tratamento térmico final a 450°C em ar e também dos filmes que passaram por processo de tratamento térmico em atmosferas controladas de oxigênio, argônio ou hidrogênio, ou em vácuo. O filme que passou por processo de tratamento térmico em ar apresentou *bandgap* com energia de 3,3 eV. Como será apresentado na subseção 4.1, nossas amostras também passaram por tratamento térmico final em ar, porém a temperatura de 550°C durante uma hora e quando considerado que o *bandgap* é do tipo indireto (subseção 5.2), a energia do *bandgap* foi de 3,60 eV.

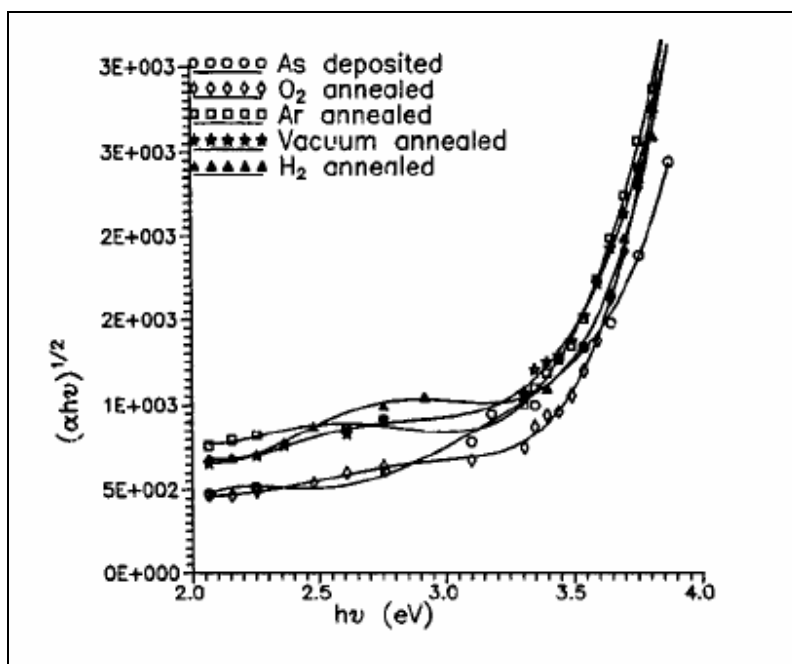


Figura 9: Curva de absorção de filmes finos de SnO_2 que passaram por tratamento térmico final de 450°C e filmes que passaram por processo de tratamento térmico em atmosferas controladas de oxigênio, argônio, ou hidrogênio, ou em vácuo (Seguttuvan *et al.*, 1997).

Sanon e colaboradores (Sanon *et al.*, 1991), estudaram as propriedades ópticas de filmes finos de SnO_2 , de diferentes concentrações de portadores, depositados sobre substrato de quartzo pela técnica de “Deposição a Vapor Químico-CVD” (Davazoglou, 1997). Medidas de Efeito Hall foram utilizadas na determinação da concentração de portadores presentes nos filmes, sendo que esta concentração foi de $6,1 \cdot 10^{19}$ até $1,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, para variação da espessura do filme indo de 0,20 a 1,54 μm . A natureza da transição eletrônica mostrou ser indireta e a energia do *bandgap* variou de 3,6 eV até 4,4 eV, conforme aumentou a concentração dos portadores, pois o aumento da concentração de portadores aumenta a absorção da luz por estes portadores, aumentando dessa forma o coeficiente de absorção (α) (Patil *et al.*, 2003).

Desta breve revisão, verificamos que independentemente do método utilizado na preparação dos filmes, há trabalhos que indicaram que o *bandgap* do material é do tipo direto e outros que indicaram *bandgap* indireto. No entanto, estes resultados podem ser explicados porque o estudo da estrutura de bandas de energia, somente através de medidas de absorção, não é por si só conclusivo, pois como veremos na subseção 3.1, a utilização da equação 3 pode resultar em dois gráficos distintos: um se assumirmos que o *bandgap* é do tipo direto e outro se assumirmos que o mesmo é do tipo indireto. Por outro lado, verificamos que o método de deposição utilizado para o preparo do filme pode contribuir para formação do pico mais intenso numa determinada direção, independente do tipo de substrato utilizado e, possivelmente, para a direção preferencial de crescimento. Segundo Serin e colaboradores (Serin *et al.*, 2006), além do método utilizado, fatores como concentrações molares das soluções e diferentes tratamentos térmicos também têm influência na direção de crescimento do material. Filmes preparados pelo método sol-gel apresentaram direção preferencial de crescimento (101), independente do substrato (Gu *et al.*, 2000; Ray *et al.*, 1998), filmes produzidos pelo método de deposição a vapor químico (CVD) (Maruyama *et al.*, 1990) e de “Spray Pyrolysis” (Patil *et al.*, 2003; Serin *et al.*, 2006) apresentaram direção preferencial (110).

2.1.2. Revisão de trabalhos Teóricos

Mishra e colaboradores (Mishra *et al.*, 1995), através de cálculo computacional utilizando método da onda espalhada por orbital molecular (Slater *et al.*, 1972), calcularam a estrutura de bandas do SnO₂. O método leva em consideração parâmetros de rede da cela unitária e a posição relativa de cada átomo na cela. A cela unitária utilizada foi a da estrutura tetragonal tipo rutilo. Os resultados deste cálculo estão apresentados na Figura 10.

O diagrama apresentado traz a energia das bandas em função das direções do espaço recíproco.

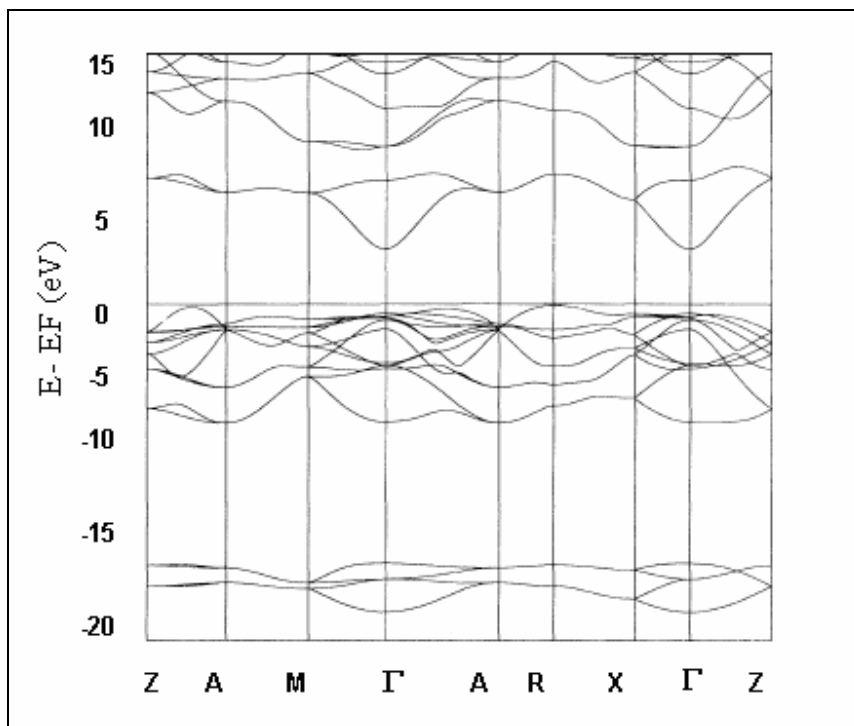


Figura 10: Estrutura de bandas de energia do SnO_2 . O nível de Fermi está representado no zero da escala de energia. Figura adaptada (Mishra *et al.*, 1995).

O conceito de *bandgap* direto, utilizado pelo autor, está associado à direção Γ - Γ da zona de Brillouin, diferentemente do conceito que apresentamos na seção 2, Figura 2 (Kittel, 2006). Desta forma, da Figura 10, verificamos que o material apresenta *bandgap* direto, com valor de energia de 3,5 eV na direção Γ .

A Figura 11 apresenta a densidade de estados (DOS), que corresponde a contribuição de orbitais atômicos de cada elemento presente na cela unitária para a formação da banda de valência e da banda de condução, do cristal (*bulk*). O diagrama representa energia em função da densidade de estados ocupados $N(E)$.

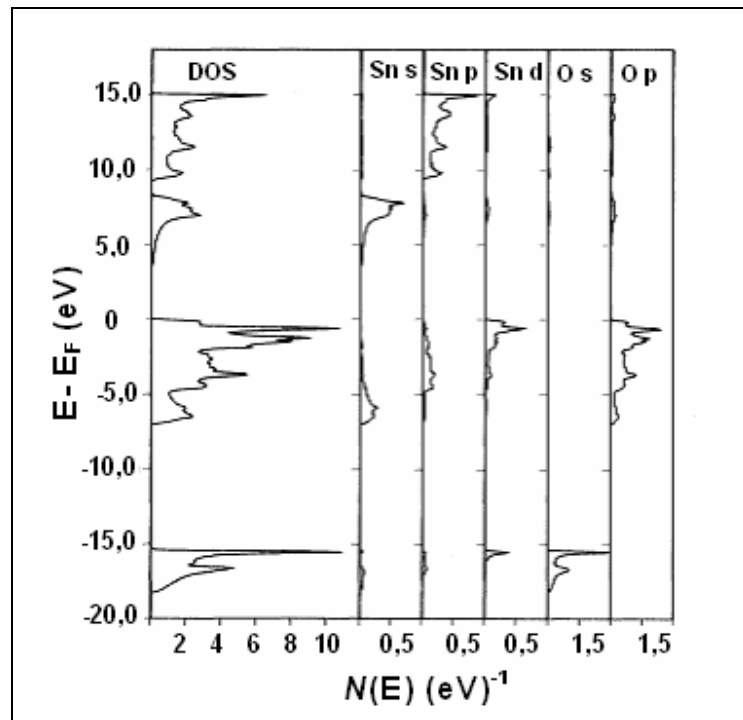


Figura 11: Densidade de estados do SnO_2 (Mishra *et al.*, 1995).

A densidade de estados (DOS) mostrada na Figura 11 sugere que o *bandgap* envolve excitação de elétrons de orbitais 2p do átomo de oxigênio (O) na banda de valência para elétrons de orbitais 5s e 5p do átomo de estanho (Sn) na banda de condução.

Robertson (1979) utilizou o método semi-empírico *Tight Binding* (Slater e Koster, 1954) aplicado ao cálculo de estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) para obter o diagrama de bandas de energia de SnO_2 . Resumidamente, o método consiste no cálculo do mínimo número de interações entre cátions e ânions através de orbitais p e s na direção do vetor de onda na direção Γ e também leva em conta a geometria, parâmetros de rede e as posições atômicas de cada átomo na cela unitária tipo rutilo. A estrutura de bandas de

energia, ou seja, a energia das bandas em função das direções do espaço recíproco está apresentada na Figura 12.

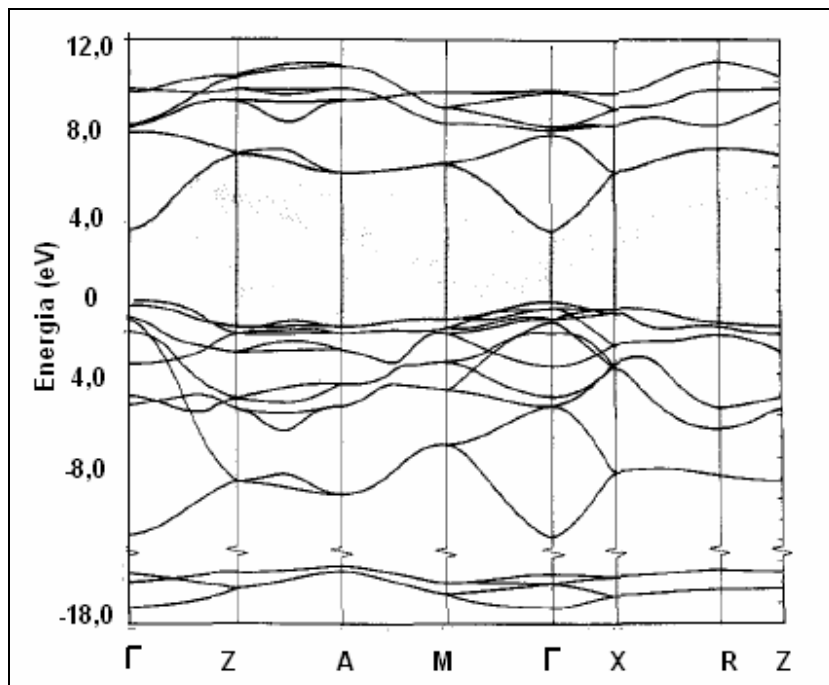


Figura 12: Estrutura de bandas do SnO_2 obtidas com o método *Tight Binding* (Robertson, 1979).

Da Figura 12, podemos observar que o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão associados a direção Γ , indicando transição direta nesta direção, com valor de energia de 3,7 eV.

A estrutura de bandas também foi obtida por Godin e colaboradores (Godin e LaFemina, 1993) utilizando o método *Tight Binding* (Slater e Koster, 1954). A estrutura utilizada foi a tetragonal do tipo rutilo. Os cálculos foram realizados considerando as interações eletrônicas correspondentes aos elétrons da banda de valência dos átomos de oxigênio e de estanho. Figura 13 traz os valores de energias das bandas em função das direções do espaço recíproco.

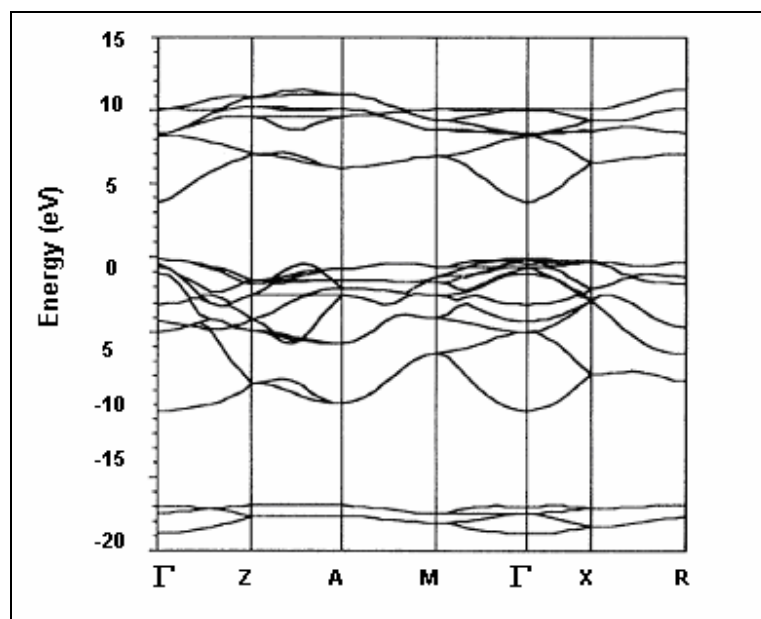


Figura 13: Estrutura de bandas do SnO₂ calculada por Godin e colaboradores (Godin e LaFemina, 1993).

Da Figura 13, podemos observar que o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão presentes na direção Γ , indicando transição direta nesta direção, com valor de energia de 3,8 eV.

A Tabela 1 nos fornece informação a respeito da energia e da natureza da transição eletrônica do *bulk* do SnO₂ obtidas através de diferentes métodos teóricos.

Tabela 1. Energia do *Bandgap* e tipo de transição, utilizando diferentes métodos teóricos.

Método	Largura B.V. (eV)	<i>Bandgap</i> (eV)	Direção	Referência
Self-consistent, APW ^(a)	5,30	2,6 (indireto)	Γ - M	Arlinghaus (1974)
KKR ^(b)	10,00	3,6 (direto)	Γ - Γ	(Jacquemin <i>et al.</i> , 1975)
LMTO ^(c)	6,60	3,6 (indireto)	Γ - X	(Svane <i>et al.</i> , 1987)
Tight binding	10,00	3,7 (direto)	Γ - Γ	Robertson (1979)
Tight binding	9,00	3,6 (direto)	Γ - Γ	(Muniz e Schmeits, 1983)
UPS ^(d) , Tight binding	6,90	3,6 (direto)	Γ - Γ	(Themlin <i>et al.</i> , 1990)
DFT ^(e) – B3LYP	9,00	3,3 (direto)	Γ - Γ	(Sensato <i>et al.</i> , 2002)

^(a) APW “Augmented Plane Waves”

^(b) KKR “Korringa-Kohn Rostoker”

^(c) LMTO “Linear Muffin-Tin Orbital”

^(d) UPS “Ultraviolet Photoemission Spectroscopy”

^(e) DFT “Density Functional Theory”

Desta breve revisão, verificamos que todos os autores desenvolveram os cálculos de estrutura de bandas de energia considerando a estrutura de SnO₂ como sendo do tipo rutilo. Os resultados obtidos por grande parte dos trabalhos teóricos, principalmente os mais recentes, indicam que a transição eletrônica do material é do tipo direta. Da Tabela 1, é possível verificar que os resultados dos cálculos de estrutura de bandas de energia obtidos pelos autores que utilizaram métodos semi-empíricos (*Tight Binding*) bem como os autores que utilizaram métodos mecânicos quânticos (DFT) indicaram que o material apresenta transição eletrônica do tipo direta. Por outro lado, da Tabela 1, também é possível verificar que a utilização dos métodos quânticos LMTO e APW, indicou que a transição eletrônica do material é do tipo indireta. As diferenças que existem entre os vários métodos teóricos, aliadas a fatores como a escolha do conjunto de funções de base, número de interações eletrônicas, tempo de processamento computacional, entre outros, podem contribuir para o resultado final do cálculo de estrutura de bandas de energia.

2.1.3. Estrutura eletrônica das Superfícies (110) e (101) de SnO_2

Como vimos na seção 1, o estudo das superfícies do material é de extrema importância, pois elas são responsáveis por inúmeras aplicações tecnológicas e também têm grande influência nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais do material. Vimos que embora a superfície (110) seja a superfície mais estável do material, a superfície (101) é a mais favorável em SnO_2 constituídos de cristalitos de dimensões nanométricas.

Dependendo do método utilizado na preparação dos filmes, o material pode apresentar a superfície (110) na forma estequiométrica ou na forma reduzida (Godin e LaFemina, 1993). A Figura 14 (a) mostra que a Superfície (110) na forma estequiométrica é constituída de uma região neutra com três planos de camadas empilhadas (O), $(2\text{Sn} + 2\text{O})$, e (O), com cargas formais de 2^- , 4^+ e 2^- , respectivamente no topo da célula. A Figura 14 (b) mostra que a superfície (110) na forma reduzida caracteriza-se pela remoção dos átomos de oxigênio do topo da camada. Para filmes finos de SnO_2 produzidos pelo método *sol-gel-dip-coating*, a temperatura de tratamento térmico final pode determinar a forma da superfície (110). Se os filmes finos forem submetidos a temperatura de tratamento térmico final abaixo de 700°C , o material apresenta a superfície (110) na forma estequiométrica. Por outro lado, se os filmes finos forem submetidos a tratamento térmico final acima de 700°C , o material apresenta a superfície (110) na forma reduzida (Godin e LaFemina, 1993).

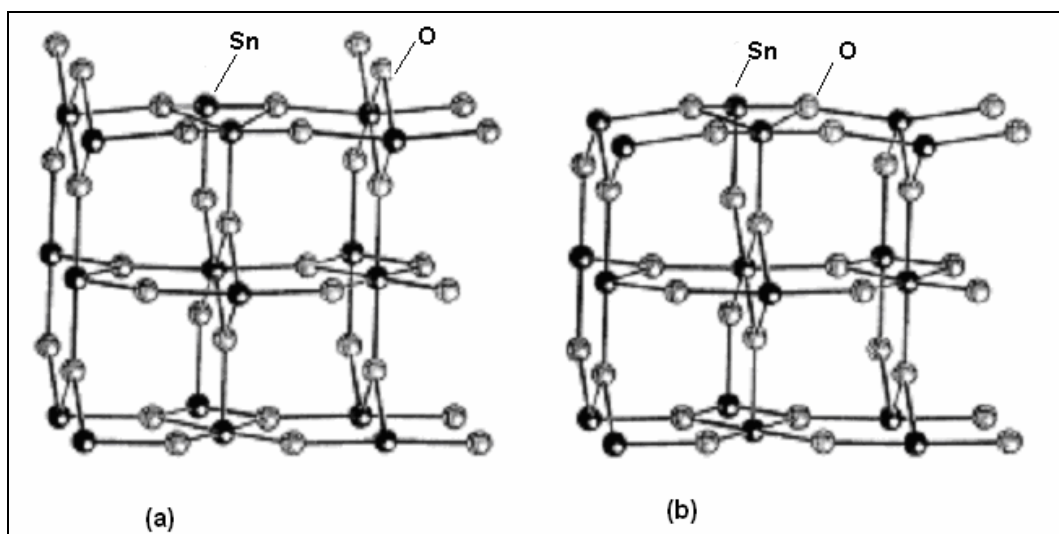


Figura 14: (a) Estrutura estequiométrica e (b) estrutura reduzida da superfície (110) de SnO_2 (Godin e LaFemina, 1993).

A Figura 15 (a) traz a estrutura da superfície (101) na forma estequiométrica. Nesta formação, o topo da superfície é constituído de átomos de oxigênio (O). A Figura 15 (b) apresenta superfície (101) na forma reduzida, que se caracteriza pela remoção dos átomos de oxigênio do topo da superfície (Katsiev *et al.*, 2007).

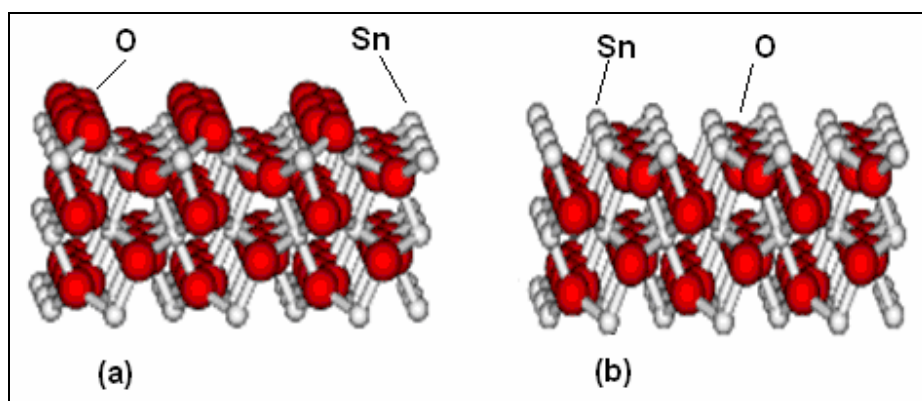


Figura 15: (a) Estrutura estequiométrica da superfície (101) e (b) estrutura reduzida da superfície (101) do SnO_2 (Katsiev *et al.*, 2007).

Na seqüência, mostramos resultados de alguns trabalhos selecionados da literatura que mostram a estrutura de bandas da superfície (110) e também da superfície (101) do SnO_2 , na forma estequiométrica e na forma reduzida.

Cálculos de estrutura de banda das superfícies (110) estequiométrica e reduzida foram realizados por Godin e colaboradores (Godin e LaFemina, 1993), utilizando o método *Tight Binding* (Slater e Koster, 1954). As estruturas foram projetadas a partir do truncamento do *bulk* do material, considerando a cela unitária tetragonal sendo do tipo Rutilo. As Figuras 16 (a) e 16 (b) trazem respectivamente os níveis de energia das bandas, em função das direções do espaço recíproco, da superfície (110) estequiométrica e da superfície (110) reduzida, onde as áreas sombreadas representam a projeção do cristal (*bulk*) do material para as direções do espaço recíproco indicadas.

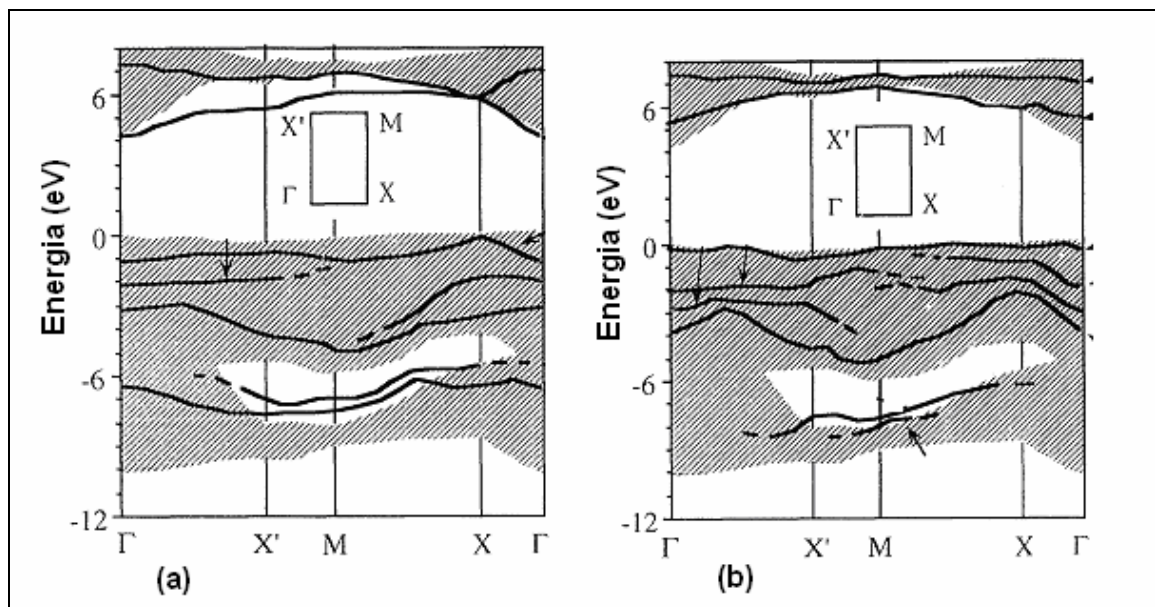


Figura 16. (a) Estrutura de bandas da superfície (110) estequiométrica e (b) estrutura de bandas da superfície (110) reduzida. Figura adaptada (Godin e LaFemina, 1993).

Da Figura 16, verificamos que a superfície (110) estequiométrica apresenta *bandgap* do tipo indireto entre as direções do espaço recíproco X e Γ , pois o topo da banda de valência está associado à direção X enquanto que o mínimo da banda de condução está associado à direção Γ . A superfície (101) reduzida também apresenta *bandgap* indireto, já que o topo da banda de valência está situado entre as direções X e Γ e o mínimo da banda de condução está associado à direção Γ .

Matti e colaboradores (Matti *et al.*, 2001) estudaram as propriedades eletrônicas das superfícies (110) do SnO₂ na forma estequiométrica e reduzida. As estruturas das superfícies foram projetadas a partir do *bulk* do material, assumindo fase rutilo. Os cálculos foram desenvolvidos através de métodos de primeiros-princípios utilizando como base a Teoria do Funcional da Densidade (Kohn *et al.*, 1996) em conjunto com o funcional GGA-“Generalized Gradient Approximation” (Pardew e Yang, 1992). A descrição das interações eletrônicas dos átomos de oxigênio e de estanho foi feita através de pseudopotenciais (PS). Pseudopotenciais são muito utilizados quando os elementos atômicos que constituem o sistema estudado necessitam uma base de funções muito ampla para descrição das interações eletrônicas, pois neste caso, o custo computacional pode se tornar muito alto, inviabilizando os cálculos (Cardoso *et al.*, 2005). A Figura 17 traz a estrutura de bandas da superfície (110) estequiométrica. Esta Figura apresenta a energia das bandas em função das direções do espaço recíproco.

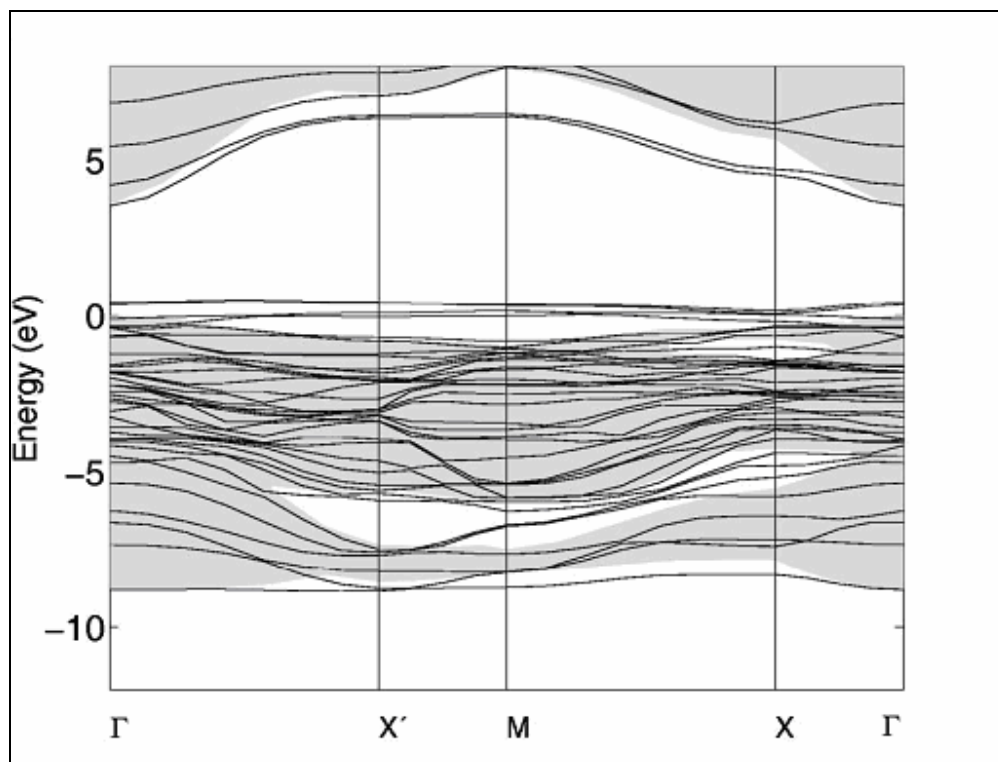


Figura 17. Estrutura de bandas da superfície (110) estequiométrica do SnO_2 (Matti *et al.*, 2001).

O diagrama de bandas de energia da Figura 17 revela que o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão situados entre as direções X e Γ , indicando transição do tipo indireta, com energia de 2,5 eV, entre estas direções.

Menos estudada é a superfície (101) de SnO_2 , no entanto, como vimos na seção 1, o desenvolvimento de dispositivos para detecção de gases, que é uma das aplicações tecnológicas do material, está diretamente relacionado às propriedades desta superfície. Sambrano e colaboradores (Sambrano *et al.*, 2008), estudaram as propriedades eletrônicas das superfícies (110), (101), (001) e (010) de SnO_2 . Os modelos de superfícies utilizados nos cálculos foram obtidos através do truncamento do *bulk* do material, assumindo fase rutilo. Os cálculos foram desenvolvidos com o uso da Teoria do Funcional da Densidade

(Kohn *et al.*, 1996) em conjunto com o funcional híbrido B3LYP (Lee *et al.*, 1988). Para descrição do sistema foi utilizado o conjunto de funções de base descritas pelo pseudopotencial Durand-Barthelat (DB) não relativístico (Durand *et al.*, 1975). Para o átomo de oxigênio foram utilizados pseudopotenciais DB- 21G e para o átomo de estanho foram utilizados pseudopotenciais DB- 31 G (Sensato *et al.*, 2003). A Figura 18 traz o diagrama de bandas de energia obtido por estes pesquisadores.

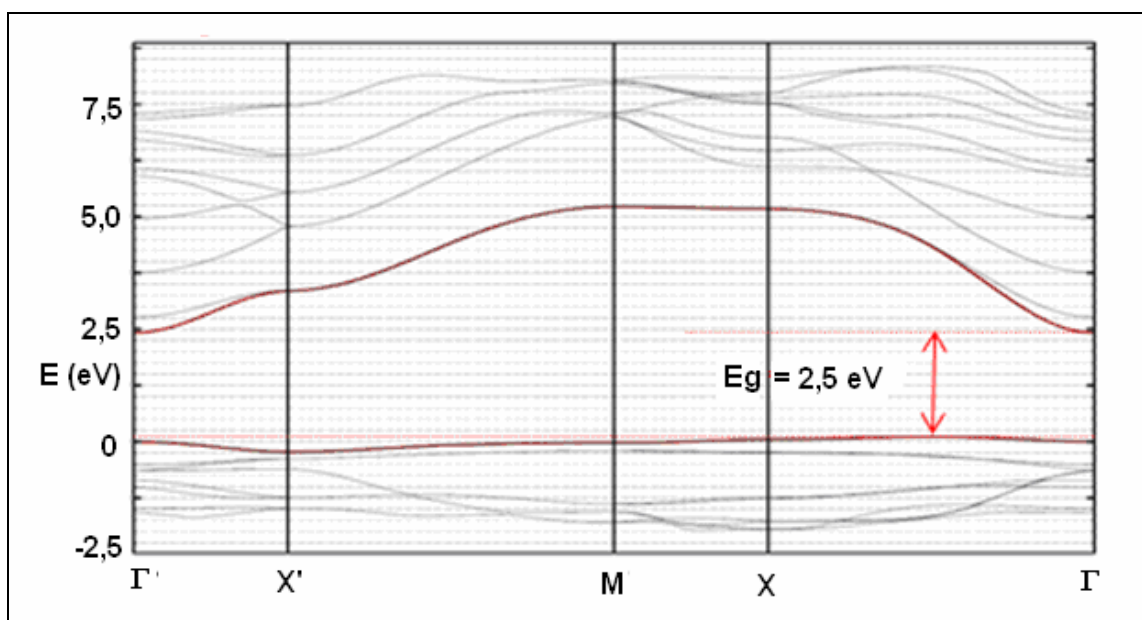


Figura 18: Estrutura de bandas da superfície (101) (Sambrano *et al.*, 2008).

A estrutura de bandas apresentada na Figura 18 indica que a superfície (101) tem *bandgap* direto na direção Γ - Γ da zona de Brillouin, com energia de 2,5 eV, pois nesta direção, o máximo da banda de valência coincide com o mínimo da banda de condução.

Desta breve revisão, verificamos que os cálculos de estrutura de bandas de energia, independentemente do método teórico utilizado, indicaram que a superfície (110) apresenta

transição eletrônica do tipo indireta. Por outro lado, os resultados obtidos para a superfície (101) indicaram que esta superfície, assim como o cristal (*bulk*) do material, apresenta transição eletrônica do tipo direta.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

3.1. Absorção Óptica

Nas medidas de absorção óptica e transmitância, o fenômeno que estamos investigando acontece quando ocorre interação da radiação incidente com o material devido à excitação eletrônica e formação de pares elétron-buraco, onde um fóton incidente de energia da ordem do *bandgap* do material promove a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução.

Quando a luz incide num material, vários fenômenos podem ocorrer, dentre eles o fenômeno de absorção óptica. Durante o processo, parte da luz incidente (I_0) pode ser transmitida (I_t) após a passagem pelo material, parte da luz é absorvida (I_a) durante a passagem pelo material e ainda parte da luz pode ser refletida (I_r) na interface entre os dois meios. A Figura 19 mostra estes fenômenos.

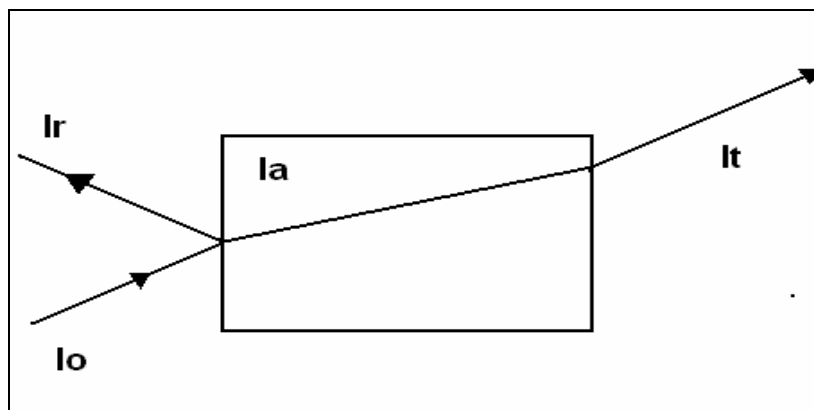


Figura 19: Fenômenos que ocorrem na interação da radiação incidente (I_0) com o material, onde parte da radiação é refletida (I_r), parte é absorvida (I_a) e parte é transmitida (I_t).

Medidas de transmitância e absorbância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro, onde o feixe emitido pela lâmpada é encaminhado através de espelhos

para um monocromador que seleciona o comprimento de onda adequado, operando nas regiões do espectro ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O feixe é posteriormente dividido, sendo que um deles passa pela amostra e chega num detector e o outro feixe serve como referência para a medida.

O coeficiente de absorção (α), pode ser obtido através de dados de absorbância ou Densidade Óptica (D.O.), desde que a espessura do filme (L) seja conhecida. A equação 2 (Sundaram *et al.*, 1981), traz a relação entre o coeficiente de absorção, absorbância e a espessura do filme.

$$\alpha = 2,303.(D.O.) / L \quad (2)$$

Conhecendo-se o coeficiente de absorção (α), o *bandgap* do material pode ser estimado através da equação 3 (Sundaram *et al.*, 1981; Terrier *et al.*, 1997).

$$(\alpha h\nu)^{2/y} = A^* (h\nu - E_g) \quad (3)$$

onde:

α é o coeficiente de absorção;

A^* é uma constante;

y é um número inteiro que define o tipo de transição, sendo que $y=1$ (transição direta) e $y=4$ (transição indireta).

Conforme mencionado na subseção 2.1, a magnitude da energia do *bandgap* é obtida pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{2/y}$ para o valor da ordenada igual a zero.

Podemos observar que a utilização da equação 3 resulta em dois gráficos, um quando consideramos a transição sendo do tipo direta e outro quando consideramos a transição sendo do tipo indireta.

3.2. Difração de Raios-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda estão compreendidos na faixa de 0,5 a 2,5 Å (Cullity, 2001). A técnica de difração de Raios-X (DRX) fornece informações importantes sobre estrutura cristalina de sólidos. A difração de raios-X é um fenômeno de espalhamento, pois quando os raios-X incidem no material, eles são desviados em todas as direções pela estrutura cristalina. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferências destrutivas, resultando em mínimos de intensidade; em outras, as ondas espalhadas sofrem interferências construtivas, resultando em máximos de intensidade.

Um sólido cristalino é constituído por um arranjo de átomos dispostos numa rede periódica nas três dimensões. De forma representativa, um cristal pode ser constituído de vários planos paralelos, separados por uma distância d_{hkl} , onde os índices h , k e l são chamados de índices de Miller (Cullity, 2001) e são utilizados para representar famílias de planos de um cristal. O fato da ordem de grandeza dos raios-X ser similar à distância interplanar possibilita o estudo estrutural dos sólidos cristalinos por meio da técnica da difração de raios-X.

A lei de Bragg estabelece que dois feixes de raios-X, paralelos entre si, incidindo sobre dois planos paralelos separados de uma distância d_{hkl} , percorrendo uma distância $2d_{hkl}\sin\theta$, propiciam interferência construtiva quando a diferença do caminho percorrido

for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação λ . A lei de Bragg pode ser representada matematicamente pela equação 4.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (4)$$

Onde:

$n = 1, 2, 3 \dots$

λ é o comprimento de onda dos raios-X;

d_{hkl} é a distância interplanar do cristal;

θ é o ângulo de Bragg, que corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe incidente na amostra.

Conhecendo-se o comprimento de onda dos raios-X, é possível determinar os espaçamentos interplanares e identificar os planos que causam difração. Através da largura a meia altura da intensidade máxima dos picos difratados (FWHM – “Full-Width Half-Maximum”), é possível estimar o tamanho dos cristalitos (Cullity, 2001) e através da comparação das intensidades relativas dos picos de difração da amostra estudada com as intensidades de uma referência padrão, é possível obter informações sobre a texturização em cada plano (hkl). Durante o processamento dos materiais, investigar a orientação preferencial dos cristalitos (textura) em materiais sólidos policristalinos é muito importante, uma vez que a orientação cristalográfica preferencial determina algumas propriedades específicas dos materiais (Cullity, 2001).

Neste trabalho analisamos a textura das amostras através o cálculo do coeficiente de textura. O coeficiente de textura ($C.T.$), isto é, o crescimento preferencial dos planos cristalinos paralelos a superfície do filme, foi calculado de acordo com a equação 5

(Moholkar *et al.*, 2007). Como referências foram utilizados os dados catalogados no JCPDF - “Joint Comittee on Powder Diffraction Standards”, (PDF 41-1445).

$$C.T.(hkl) = N \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_1^N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (5)$$

Onde:

$I(hkl)$ são as intensidades dos picos de difração da amostra estuda;

$I_0(hkl)$ são as intensidades dos picos de difração de um material policristalino com orientação randômica (referência);

N é o número de picos analisados no difratograma.

Desta equação, o valor de $C.T.$ próximo ao número 1 (um) indica material não texturizado, e $C.T.$ tendendo a N indica a maior texturização.

Através de DRX é possível também determinar o tamanho médio (t) do cristalito de um material, utilizando a equação de Scherrer (equação 6), desde que o material tenha cristais menores que 0,1 μm (Cullity, 2001).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (6)$$

onde:

B é a largura da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (em radianos)

λ é comprimento de onda dos raios-X;

θ é o ângulo de Bragg.

3.3. Fotocondutividade

Um cristal perfeito é aquele no qual os átomos estão dispostos adequadamente em uma estrutura tridimensional periódica. Na prática, cristais perfeitos não existem. Cristais reais apresentam defeitos estruturais como: impurezas, vacâncias, espécies intersticiais e deslocamentos, os quais constituem estados localizados que possuem níveis de energia que podem estar entre a banda de valência e a banda de condução. Estes defeitos podem ser de dois tipos: doadores e aceitadores.

O mecanismo da fotocondutividade envolve transições eletrônicas por meio da absorção de energia da luz, da excitação de portadores de carga de um estado não-condutor para estados de mais alta energia, onde podem contribuir para condutividade elétrica e do retorno dos portadores de carga para o estado fundamental.

Para um cristal perfeito, haverá excitação da fotocondutividade quando o comprimento de onda corresponder à menor energia para produzir um elétron livre e um buraco, ou seja, a borda fundamental de absorção que corresponde ao *bandgap* do material.

As transições eletrônicas que determinam a ocupação de um estado localizado discreto podem contribuir para fotocondutividade e estão indicadas na Figura 20 (Sze, 1985), onde E_c e E_v são respectivamente as energias da banda de condução e da banda de valência. As transições podem ser divididas em dois grupos: (1) absorção e excitação e (2) captura e recombinação.

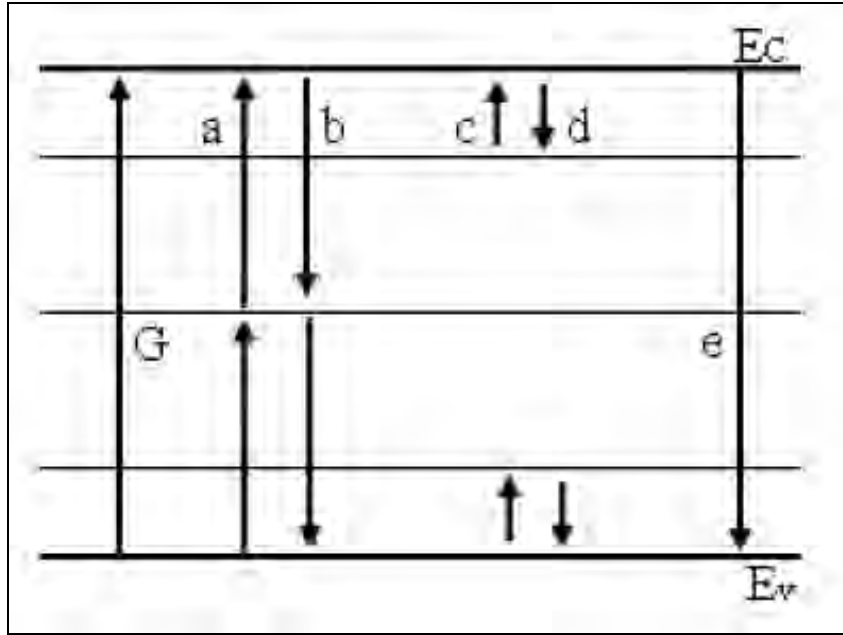


Figura 20: Diagrama de energia mostrando as transições eletrônicas em um cristal. G é geração de portadores entre-bandas, **a** e **c** mostram o processo de excitação, **b** e **d** representam o processo de recombinação de portadores, **e** é o processo de recombinação com a banda de valência (Sze, 1985).

3.4. Estrutura de bandas de energia

Os cálculos de estrutura de bandas de energia do *bulk*, da superfície (110) e da superfície (101) do SnO₂ foram desenvolvidos com o programa CRYSTAL03 (Saunders *et al.*, 2003). A utilização do programa CRYSTAL03 deve-se ao fato de que o mesmo proporciona bons resultados em cálculos de estrutura de bandas de energia em sistemas periódicos.

Neste método, cada orbital cristalino $\psi(r,k)$ é tratado como sendo uma combinação linear de funções de Bloch (BF) $\Phi_\mu(r,k)$, sendo estas definidas em termos de funções locais $\phi(r)$ que são na verdade os orbitais atômicos (AO). As funções estão definidas abaixo nas equações 7 e 8.

$$\varphi_i(r;k) = \sum_{\mu} c_{\nu_{wi}}(k) \phi_{\mu}(r;k) \quad (7)$$

$$\phi(r; k) = \sum_g \varphi_\mu(r - A_\mu - g) e^{ikg} \quad (8)$$

As funções locais são definidas como sendo uma combinação linear de funções Gaussianas (GTF), conforme mostra a equação 9.

$$\varphi_\mu(r - A_\mu - g) = \sum_j^{nG} d_j G(cv_j; r - A_\mu - g) \quad (9)$$

onde:

r é a coordenada de posição do elétron;

g é chamado de vetor de parâmetro direto;

k é o vetor coordenada do espaço recíproco;

cv é o coeficiente variacional;

A_μ é a coordenada de cada átomo na célula unitária;

3.5. Relação entre as constantes ópticas e elétricas

Nossa intenção é relacionar propriedades do espectro de fotocondutividade com o espectro de absorção e através desta relação, determinar o *bandgap* do material através do método descrito na subseção 2.1, desta forma, a compreensão da relação entre constantes ópticas e elétricas é um aspecto fundamental. De acordo com Pankove (1971), a radiação eletromagnética que se propaga por um semicondutor homogêneo na direção x , pode ser descrita pelas equações 10 e 11.

$$E = E_0 e^{-i2\pi v \left[t - \left(\frac{x}{v} \right) \right]} \quad (10)$$

$$H = H_0 e^{-i2\pi v \left[t - \left(\frac{x}{v} \right) \right]} \quad (11)$$

onde:

E é o campo elétrico;

E_0 é o campo elétrico no vácuo;

H é o campo magnético;

H_0 é o campo magnético no vácuo;

ν é frequência da onda eletromagnética;

v é velocidade de propagação da onda eletromagnética.

t é o tempo

x é a direção de propagação da onda eletromagnética

O índice de refração num semiconductor é do tipo complexo e pode ser representado pela equação 12, onde n representa a parte real e k representa a parte imaginária do índice de refração.

$$n_c = n - ik \quad (12)$$

A velocidade de propagação no vácuo é definida pela equação 13.

$$v = c / n_c \quad (13)$$

Substituindo a equação 13 na equação 12, temos:

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \quad (14)$$

Substituindo a equação 14 na equação 10, temos:

$$E = E_0 \exp(i2\pi\nu t) \exp(-i2\pi x \frac{n}{c}) \exp(-2\pi k \frac{x}{c}) \quad (15)$$

O último termo da equação 15 é um fator de amortecimento. A componente imaginária do índice de refração determina o decaimento da onda no interior do material.

A fração da potência incidente da radiação, após propagação da onda numa certa distancia x num material com condutividade elétrica σ , depende do quadrado dos campos elétricos, e é dada pela equação 16.

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma E^2(x)}{\sigma E^2(0)} = \exp(-4\pi\nu k x/c) \quad (16)$$

Em termos de coeficiente de absorção α , a equação 16 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \exp(-\alpha x) \quad (17)$$

Comparando as equações 16 e 17, podemos escrever o coeficiente de absorção da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} \quad (18)$$

onde:

k é a parte imaginária do índice de refração, chamada de coeficiente de extinção.

As equações 19, 20, 21 e 22 representam as equações de Maxwell para a radiação eletromagnética propagando-se na direção x através de um semicondutor homogêneo.

$$\nabla_x E = -\frac{\mu}{c} \frac{dH}{dt} \quad (19)$$

$$\nabla_x H = \frac{4\pi\sigma}{c} E + \frac{\varepsilon}{c} \frac{dE}{dt} \quad (20)$$

$$\nabla.H = 0 \quad (21)$$

$$\nabla.E = 0 \quad (22)$$

onde:

μ é a permeabilidade magnética ;

σ é a condutividade elétrica;

ε é a constante dielétrica.

Combinando as equações 19 e 20, temos:

$$\nabla_x \nabla_x E = -\frac{\mu}{v} \frac{d}{dt} (\nabla_x H) = -\frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{d^2 E}{dt^2} \quad (23)$$

Utilizando a propriedade de operadores: $\nabla_x \nabla_x E = \nabla(\nabla \cdot E)$ e a equação 22, temos que:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} + \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{d^2 E}{dt^2} \quad (24)$$

Combinando as equações 15 e 24 e eliminado os termos em comum, temos:

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} - i \frac{\mu 4\pi\sigma}{2\pi v c^2} \quad (25)$$

Para semicondutores, podemos considerar a permeabilidade magnética (μ) igual a um. Desta forma, a equação 25 pode ser escrita da forma abaixo:

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} - i \frac{2\sigma}{v c^2} \quad (26)$$

Podemos reescrever a equação 14 da seguinte maneira:

$$\frac{1}{v^2} = \frac{n_c^2}{c^2} = \frac{n^2}{c^2} - \frac{i 2nk}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} \quad (27)$$

Comparando as partes reais e imaginárias dos termos das equações 26 e 27, temos que:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon \quad (28)$$

$$nk = \frac{\sigma}{v} \quad (29)$$

A combinação da equação 29 e da equação 17 fornece uma relação entre o coeficiente de absorção (α) e condutividade elétrica (σ) do semiconductor, conforme equação 29.

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \quad (30)$$

Esta relação entre o coeficiente de absorção e a condutividade elétrica, dada pela equação 30, é utilizada para determinação do *bandgap* do material através de dados de fotocondutividade em função do comprimento de onda da luz incidente.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E NUMÉRICOS

4.1. Preparação das Amostras pela Técnica *sol-gel-dip-coating*

Utilizou-se neste trabalho filmes finos de SnO_2 preparados pelo processo *sol-gel*, que é um processo químico utilizado para síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (*sol*), e que após a conformação sobre o substrato, resulta em um material condensado permeado por um solvente (*gel*). Os precursores do filme passam por duas reações químicas durante a preparação da solução: hidrólise, condensação ou polimerização e tratamento térmico.

O processo *sol-gel* apresenta boa homogeneidade, fácil controle de espessura, e custo relativamente baixo comparado a outros métodos como Deposição a Vapor Químico (CVD), “Spray Pyrolysis” e “Sputtering” (Racheva *et al.*, 1997).

Os filmes foram preparados pelo método de *dip-coating*, no qual o substrato é imerso no *sol* e o filme é formado retirando o substrato da mesma, permitindo o controle de velocidade do substrato. No processo de mergulho e retirada do substrato da solução, ocorre a formação de uma camada de gel constituída pela condensação das partículas coloidais, sendo que após o processo de evaporação (*secagem*) e calcinação a camada passa a ser sólida, formando o filme.

O processo pode ser dividido em cinco etapas: imersão, emersão, drenagem, polimerização e tratamento térmico (Moraes, 2003). A Figura 21 mostra algumas das etapas do processo, ou seja, a imersão, a emersão e a drenagem do filme. A etapa de emersão é a responsável pela incorporação da camada do material sobre o substrato.

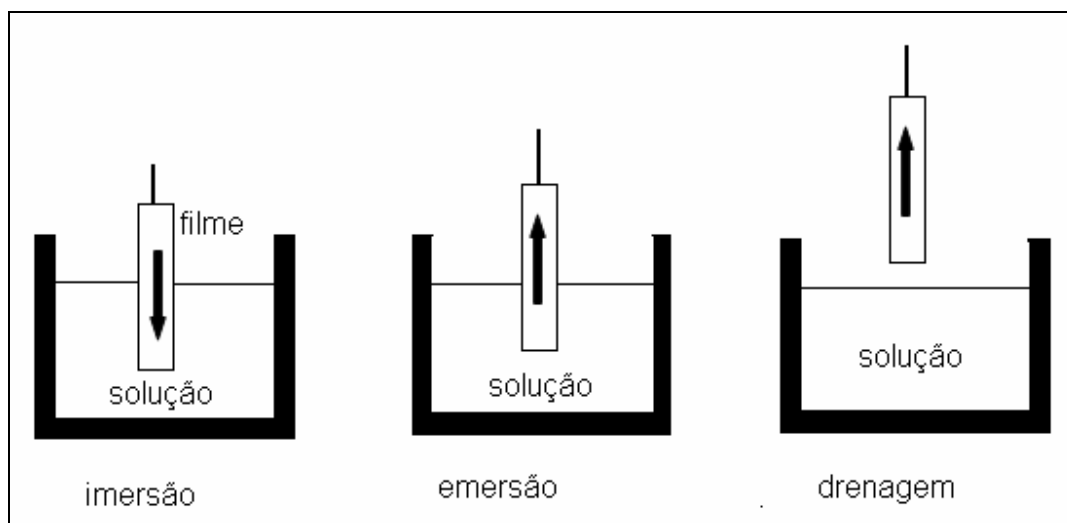


Figura 21: Alguns estágios que compõe a formação dos filmes finos. Figura adaptada (Morais, 2003).

Fatores como velocidade de emersão do substrato, número de camadas e concentrações das soluções, influenciam na espessura do filme.

Produziram-se neste trabalho filmes finos de SnO_2 não-dopados e dopados com Sb. Os filmes de SnO_2 foram feitos através de dois tipos de suspensões de concentrações molares distintas, denominadas de solução I e solução II.

A solução I foi feita pela dissolução de 8,7645g de tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), marca Aldrich (pureza de 98%), em água destilada, resultando em concentração molar inicial de 0,5 M. Para o caso da solução dopada, foi utilizado fluoreto de antimônio (SbF_3) em solução alcoólica. Hidrólises de Sn^{4+} e Sb^{5+} foram feitas pela adição de NH_4OH sob agitação com uma barra magnética até que o pH atingisse 11. Então o precipitado foi submetido à diálise contra água destilada por aproximadamente 10 dias para eliminar íons Cl^- e NH_4^+ . Este procedimento leva a formação de um sol aquoso e transparente de SnO_2 com um aumento de volume de

aproximadamente 10 vezes (devido ao processo de diálise). O sol obtido pela solução I não sofreu nenhum tratamento térmico para eliminação de dispersante (água) e sua concentração molar final foi estimada como sendo de aproximadamente 0,05 M.

A solução II foi obtida a partir da solução I, não dopada. O sol obtido do processamento descrito no parágrafo anterior foi transferido para um béquer e aquecido com agitação magnética a uma temperatura de 100°C, controlada pelo termômetro do próprio aquecedor, sendo que o aquecimento é encerrado depois que 70% (em volume) do dispersante (água) é eliminado por evaporação. Este procedimento leva à formação de um sol mais viscoso, com concentração molar final estimada de aproximadamente 0,2 M.

A partir desses dois sóis, com distintas concentrações molares (0,2 M e 0,05 M), foram feitos os filmes de SnO₂. Para o caso de SnO₂ dopado com Sb, a solução também foi do tipo I, ou seja, com concentração molar final de aproximadamente 0,05 M. Os filmes foram depositados pela técnica de molhamento (*dip-coating*) do sol sobre substratos de vidro borossilicato ou quartzo, que foram mergulhados verticalmente no sol. A taxa de *dip-coating* utilizada para todos os filmes (dopados e não-dopados) foi de 10 cm/min. Entre cada camada, os filmes depositados foram tratados a 400°C por 10 minutos em ar, ou seja, foram submetidos a um tratamento térmico intermediário. Depois de atingido o número de camadas desejado, as amostras foram tratadas termicamente no final da deposição a 550°C, em atmosfera ambiente. O número total de camadas foi de 30 para as amostras feitas pela solução I e de 10 para as amostras feitas a partir da solução II.

Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal (não mostrados neste trabalho), indicaram que tanto os filmes de 30 camadas, obtidos a partir da solução I, quanto os filmes de 10 camadas, obtidos a partir da solução II, apresentaram espessura similar, em torno de 300 nm. Assim, esses números de camadas

foram escolhidos com o objetivo de que todos os filmes produzidos apresentassem espessura similar.

4.2. Caracterização das Amostras

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada através de medidas de difração de raios-X. A caracterização óptica das amostras, visando o estudo da estrutura de bandas de energia, foi realizada através de medidas de transmitância e absorbância no espectro do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, à temperatura ambiente. Além disso, foram utilizadas medidas de fotocondutividade visando à complementação deste estudo.

4.2.1. Difração de Raios-X

Realizaram-se medidas de difração de raios-X nos filmes finos de SnO_2 na Unesp Bauru, utilizando um difratômetro Rigaku, modelo D/MAX 2100PC equipado com uma fonte de radiação de Cu K_α (1,5405 Å) e um filtro de Ni para eliminação da radiação K_β . Foi usada uma corrente elétrica de 20mA e um potencial de 40KV. A velocidade do detector foi de 1 grau por minuto com um passo de 0,02 graus, num intervalo de 20 graus a 80 graus. Medidas em filmes finos foram feitas utilizando o método de filmes finos, com a radiação incidindo com um ângulo rasante fixo de 1,5 graus. Determinamos a estrutura dos filmes comparando nossos difratogramas com os dados catalogados no JCPDF - “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”, (PDF 41-1445).

4.2.2. Medidas de Absorbância e Transmitância

As medidas de absorbância e transmitância de nossos filmes finos de SnO_2 foram realizadas utilizando o espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 300, pertencente ao laboratório do Grupo de Estudos de Defeitos em Semicondutores e Dielétricos da Unesp de Bauru.

As medidas foram realizadas no intervalo do espectro correspondente as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, compreendendo a faixa de comprimentos de onda de 190 nm a 900 nm. O filme foi colocado no porta-amostra de modo que a incidência do feixe na amostra fosse normal à superfície da mesma.

O coeficiente de absorção foi determinado através dos resultados obtidos a partir dos gráficos de absorbância da amostra. A partir dos dados do coeficiente de absorção, determinamos experimentalmente o valor do *bandgap* óptico do material, conforme já discutido na seção 3.

4.2.3. Cálculo da estrutura de bandas do *bulk* e superfícies (110) e (101)

A simulação computacional do *bulk* e das superfícies (110) e (101) foi desenvolvida com o programa CRYSTAL03, aplicando a Teoria do Funcional da Densidade (Kohn *et al.*, 1996), com o funcional híbrido B3LYP (Lee *et al.*, 1988). A DFT é uma teoria baseada no conceito da densidade eletrônica, sendo muito utilizada para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos, superfícies, moléculas, entre outros e possui a grande vantagem de poder ser facilmente utilizada para resolução via métodos computacionais. A utilização da Teoria do Funcional da Densidade com o funcional híbrido B3LYP tem demonstrado eficiência na descrição de propriedades eletrônicas de uma grande variedade de sólidos.

Além disso, o método apresenta custo computacional relativamente baixo (Muscat *et al.*, 2001).

Para descrição de nosso sistema utilizamos o conjunto de funções de base descritas pelo pseudopotencial Durand-Barthelat (DB) não relativístico (Durand *et al.*, 1975). Cabe observar que na maioria dos casos onde se exige um alto custo computacional, pode surgir a necessidade de se utilizar pseudopotenciais (PS) para determinados elementos que exigem um conjunto de funções de base muito amplo para descrever um grande número de elétrons (Cardoso *et al.*, 2005). Para o átomo de estanho adotamos a utilização de pseudopotenciais DB-31 G, sendo que para o átomo de oxigênio utilizamos pseudopotenciais DB- 21 G (Sensato *et al.*, 2002).

Em nosso modelo, utilizamos a cela unitária tetragonal tipo rutilo, obtida a partir dos dados de geometria (grupo espacial, parâmetros de rede e posições relativas de cada átomo na cela unitária) inseridos no programa CRYSTAL03. Os valores utilizados para os parâmetros estruturais do rutilo foram: $a=b= 4,737 \text{ \AA}$ e $c= 3,186 \text{ \AA}$ (Muniz e Schmeits, 1983).

Os modelos de superfície (*slabs*) foram projetados a partir do truncamento do *bulk* do material, definido no arquivo de entrada do programa CRYSTAL03. Para o cálculo da estrutura eletrônica das superfícies (110) e (101), foram utilizados *slabs* contendo nove camadas de planos paralelos empilhados, formando as superfícies estequiométricas. A Figura 22 (a) traz a superfície (110) estequiométrica. Esta superfície exhibe átomos de estanho hexa-coordenados (Sn_{6c}) e penta-coordenados (Sn_{5c}) e também pontes de oxigênio (O). A Figura 22 (b) traz a superfície (101) estequiométrica. Esta superfície exhibe dois tipos de átomos, estanho hexa-coordenados (Sn_{6c}) e oxigênio com número de coordenação igual três (O_{3p}).

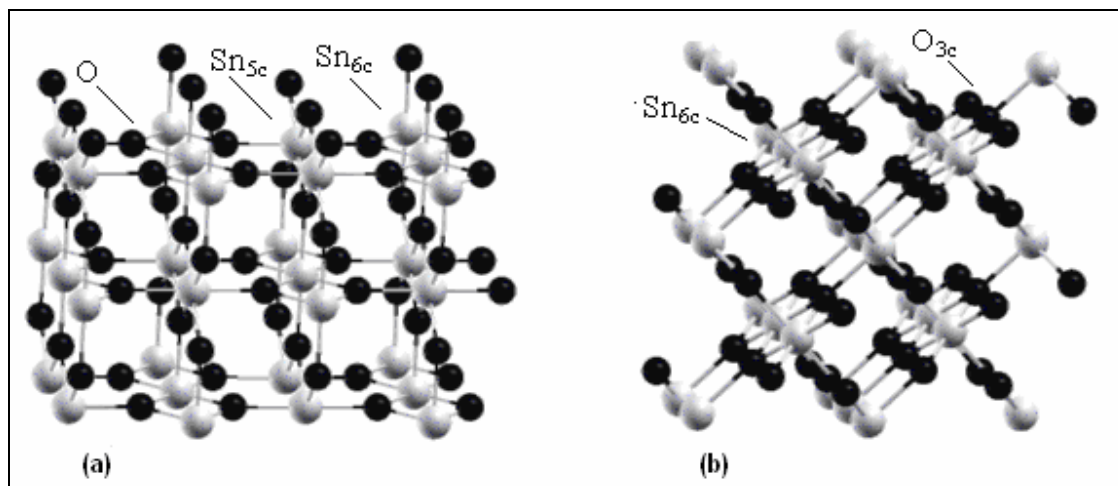


Figura 22: Superfícies projetadas a partir do truncamento do *bulk* do material. (a) superfície (110) estequiométrica e (b) superfície (101) estequiométrica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção traz os principais resultados obtidos em relação à investigação das propriedades estruturais e ópticas e também das propriedades eletrônicas do *bulk* e das superfícies estequiométricas (110) e (101) do material.

5.1. Propriedades Estruturais

Nesta subseção, serão apresentados os principais resultados relacionados às propriedades estruturais do material estudado. Na subseção 5.1.1, serão mostradas as análises de medidas de difração de raios-X de filmes finos de SnO₂ não dopado e SnO₂ dopados com diferentes concentrações de antimônio (Sb⁵⁺), depositados sobre substrato de quartzo e substrato de vidro. Serão apresentados cálculos do tamanho do cristalito e também do coeficiente de textura (*C.T.*) dos filmes.

5.1.1. Difração de raios- X em filmes finos de SnO₂

A Figura 23 traz um difratograma de raios-X para filmes finos de SnO₂ preparados pela solução I (solução menos viscosa- 30 camadas) e pela solução II (solução mais viscosa- 10 camadas), descritas na subseção 4.1. Os dois filmes passaram por processo de tratamento térmico final a 550°C durante uma hora em atmosfera ambiente. Na Figura estão indicadas também as principais direções cristalográficas.

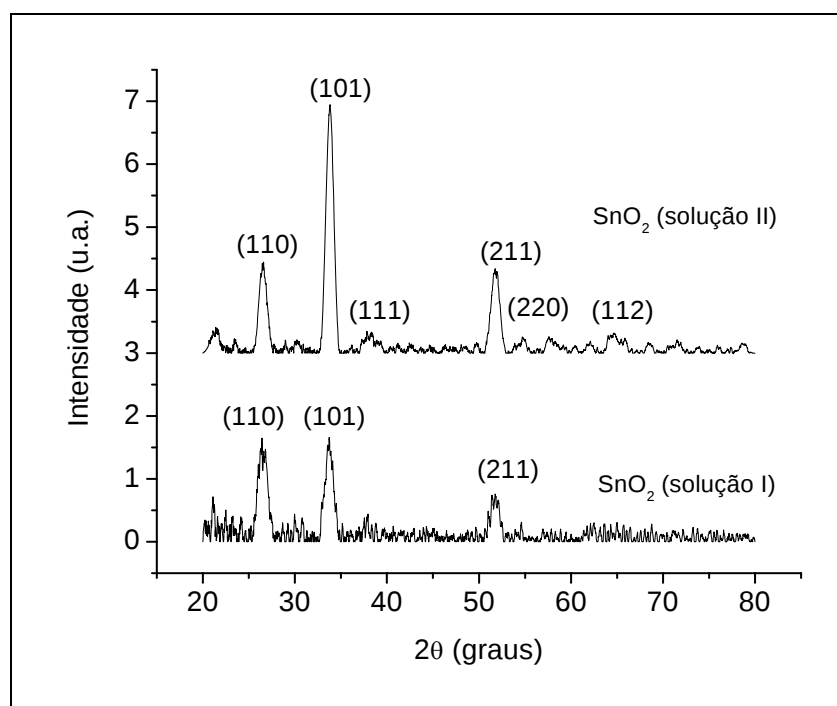


Figura 23: Difratoograma de raios-X de filme fino de SnO_2 , depositado sobre substrato de quartzo. Estão indicadas as principais direções.

Comparando o difratograma de raios-X da Figura 23, com os dados catalogados no JCPDF - “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”, (PDF 41-1445), verificamos que nossos filmes apresentam-se claramente na fase rutilo. O difratograma de raios-X obtido para os filmes finos de SnO_2 depositados sobre substrato de quartzo, indica que o pico mais intenso é o referente à direção (101). Para o filme feito a partir da solução II (mais viscosa), fica claro que o pico mais intenso é o referente a esta direção. Para o filme feito pela solução I (menos viscosa), os picos referentes à direção (110) e (101) apresentaram intensidades próximas, sendo que o pico da direção (101) apresentou intensidade ligeiramente maior que o pico da direção (110).

A Tabela 2 traz uma estimativa do tamanho aproximado dos cristalitos para os filmes finos de SnO_2 apresentados na Figura 23, calculados pela equação de Scherrer (equação 6), descrita na subseção 3.2, para as direções (110), (101) e (211)

Tabela 2: Estimativa do tamanho do cristalito para filmes finos de SnO_2 feitos a partir da solução I e da solução II, depositados sobre substrato de quartzo.

Filmes de SnO_2	Tamanho do cristalito (Å)		
	(110)	(101)	(211)
Solução I	69,0	67,0	71,0
Solução II	68,0	69,1	74,0

A Figura 24 mostra a influência da temperatura de tratamento térmico (T.T.) para um filme, com 4 camadas, preparado de acordo com o processo de tratamento térmico proposto por Senguttuvan e colaboradores (Senguttuvan *et al.*, 1996), denominado de SnO_2 -III, a partir da solução II. Esses filmes passaram por tratamento térmico intermediário, entre cada camada, de 100°C (para eliminação de água) durante 20 min. Na sequência, o mesmo filme passou por três tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, sendo que após cada tratamento térmico, foram feitas medidas de difração de raios-X na amostra. O primeiro tratamento térmico foi feito na temperatura de 450°C por 10 min., o segundo foi feito na temperatura de 550°C por 1 hora e o terceiro tratamento foi feito na temperatura de 700°C por 1 hora. Produzimos esses filmes com o objetivo de estudarmos se o processo de tratamento térmico poderia exercer influência no crescimento do cristalito do

material numa determinada direção cristalográfica preferencial. Para efeito de comparação mostramos também um difratograma de um filme fino de SnO_2 preparado de acordo com processo de deposição descrito na subseção 4.1, também a partir da solução II, denominado $\text{SnO}_2\text{--II}$.

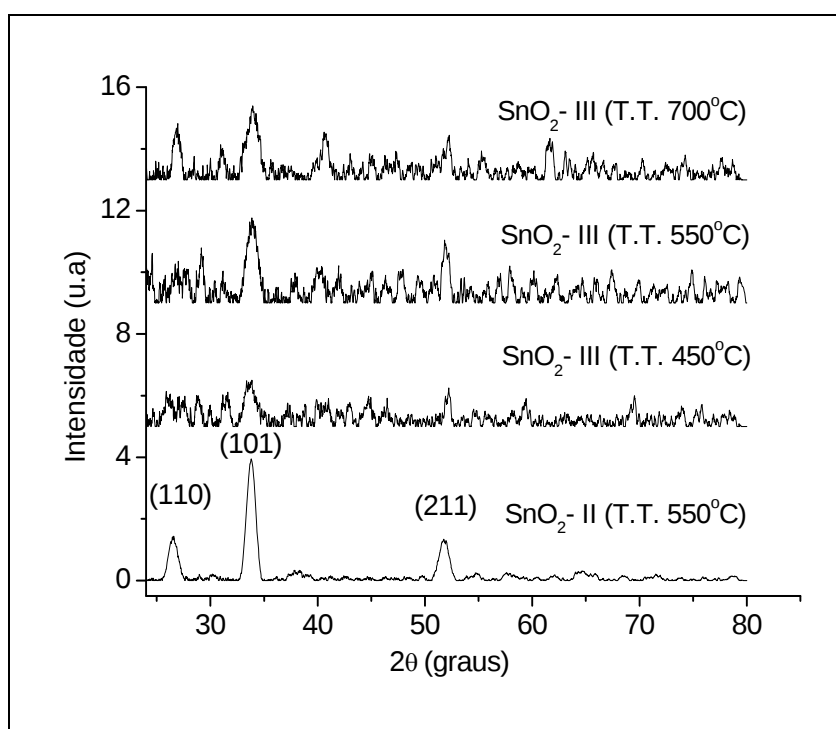


Figura 24: Difratograma de raios-X para filmes finos de SnO_2 que passaram por diferentes tratamentos térmicos.

É possível observar pela Figura 24, que quanto maior a temperatura de tratamento térmico, mais intensos e mais definidos são os picos de difração (maior é a cristalinidade do material). O filme que passou por tratamento térmico final de 450°C ($\text{SnO}_2\text{-III}$) apresentou muitos ruídos e picos muito alargados. Quando se submeteu o mesmo filme a tratamento térmico final de 550°C , podemos observar que as intensidades dos picos, referentes às

direções (101) e (211), aumentaram e quando o mesmo filme foi submetido a tratamento térmico final de 700°C, houve o aparecimento do pico referente a direção (110). Por outro lado, o filme de SnO₂-II, que passou pelo processo de tratamento térmico utilizado neste trabalho (subseção 4.1), apresentou picos bem definidos e estrutura rutilo. Estes resultados indicam que o tratamento térmico intermediário (100°C por 20 min), pode não ter sido suficiente para permitir o crescimento dos cristalitos e o aparecimento da fase cassiterita.

A Figura 25 traz resultados de difração de raios-X para filmes finos de SnO₂ não-dopado e SnO₂ dopados com diferentes concentrações de Sb, depositados sobre substrato de vidro, preparados a partir da solução I. Os filmes passaram por processo de tratamento térmico final a 550°C durante uma hora em atmosfera ambiente.

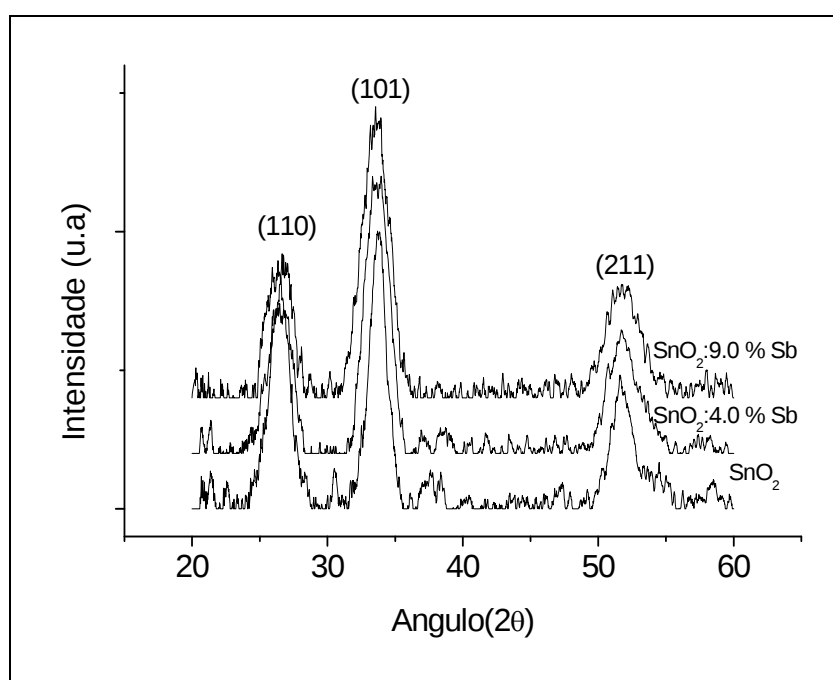


Figura 25: Difratoograma de raios-X para filmes finos de SnO₂ puro e SnO₂ dopados com diferentes concentrações de Sb. As principais direções cristalográficas estão indicadas.

O resultado indica que os filmes depositados sobre substrato de vidro, pela técnica *sol-gel-dip-coating*, apresentam o pico mais intenso na direção (101). Este resultado está de acordo com os encontrados na literatura (De Souza *et al.*, 1997).

A Tabela 3 mostra a estimativa do tamanho do cristalito (t) utilizando a equação de Scherrer (equação 6) para os filmes finos de SnO₂ não dopado e SnO₂ dopados com diferentes concentrações de Sb, para as direções (110), (101), (211).

Tabela 3: Estimativa do tamanho do cristalito para filmes finos de SnO₂ não dopado e SnO₂ dopados com diferentes concentrações de Sb, depositados sobre substrato de vidro.

Filmes	Tamanho do cristalito (Å)		
	(110)	(101)	(211)
SnO₂ (não-dopado)	51.0	60.1	48.5
SnO₂:4.0%Sb	35.4	34.6	36.4
SnO₂:9.0%Sb	33.6	33.9	30.8

Da Tabela 3, pode ser observado que tamanho do cristalito diminui em função do aumento da concentração dos átomos dopantes, sendo que a amostra de SnO₂:9,0%Sb apresentou o menor tamanho do cristalito, indicando que o aumento da concentração inibe o crescimento do cristalito. Isto pode estar associado ao fato de que apenas uma parcela dos átomos dopantes de Sb esteja entrando na rede cristalina (matriz) do material em substituição aos átomos de estanho, sendo que o excesso desses átomos dopantes pode estar sendo segregado no contorno de grão, inibindo o crescimento do cristalito.

A Tabela 4 traz os valores calculados, de acordo com a equação 5, do coeficiente de textura (*C.T.*) para os planos cristalográficos (*hkl*) e as respectivas intensidades relativas dos dados experimentais de difração de raios-X para os filmes finos de SnO₂ depositados sobre substrato de quartzo contendo 30 camadas (solução I) e 10 camadas (solução II) (Figura 23), para o filme fino de SnO₂, depositado sobre substrato de vidro (Figura 25), bem como da referência padrão da estrutura do SnO₂ fase cassiterita (JCPDS –41-1445).

Tabela 4: Coeficientes de textura (*C.T.*) de filmes finos de SnO₂, depositados sobre substrato de quartzo e de vidro.

Referência *		SnO ₂ , substrato de quartzo (10 c)		SnO ₂ , substrato de quartzo (30 c)		SnO ₂ , substrato de vidro (30 c)	
(<i>hkl</i>)	<i>I/I₀</i>	<i>I/I₀</i>	<i>C.T.</i>	<i>I/I₀</i>	<i>C.T.</i>	<i>I/I₀</i>	<i>C.T.</i>
(110)	1,00	0,34	0,45	0,98	0,94	0,71	0,77
(101)	0,75	1,00	1,77	1,00	1,28	1,00	1,45
(211)	0,57	0,33	0,79	0,46	0,77	0,48	0,91

*(JCPDS –41-1445)

Como pode ser visto na Tabela 4, os resultados do coeficiente de textura (*C.T.*) indicam que o filme de SnO₂ de 10 camadas, depositado sobre substrato de quartzo, possui a direção (101) como a preferencial de crescimento, com uma valor de *C.T.* de 1,77, bem maior quando comparado aos planos (110) e (211). O filme fino de 30 camadas, depositado sobre substrato de quartzo, apresentou maior *C.T.* também para direção (101) comparado aos planos (110) e (211), porém menor do que o filme de 10 camadas. O filme depositado sobre substrato de vidro também apresentou maior *C.T.* para a direção de crescimento

referente ao plano (101), com valor de 1,45, quando comparado as direções (110) e (211). Estes resultados indicam que o substrato não é o fator dominante na direção preferencial dos filmes, ao contrário do que acreditávamos, e que o fator dominante pode estar relacionado ao método utilizado para o preparo dos filmes.

5.2. Propriedades Ópticas

Nesta subseção serão apresentados os principais resultados relacionados às propriedades ópticas dos filmes analisados. Serão mostrados espectros de absorção dos filmes de SnO_2 não dopado e de SnO_2 dopados com diferentes concentrações de antimônio (Sb). Será apresentado um método que relaciona espectro de fotocondutividade com *bandgap* e também um estudo da variação da energia (desvio) do *bandgap* em função do tamanho do cristalito do material.

A Figura 26 mostra o espectro de transmitância para os filmes finos de SnO_2 depositados sobre substrato de quartzo, preparados a partir da solução II.

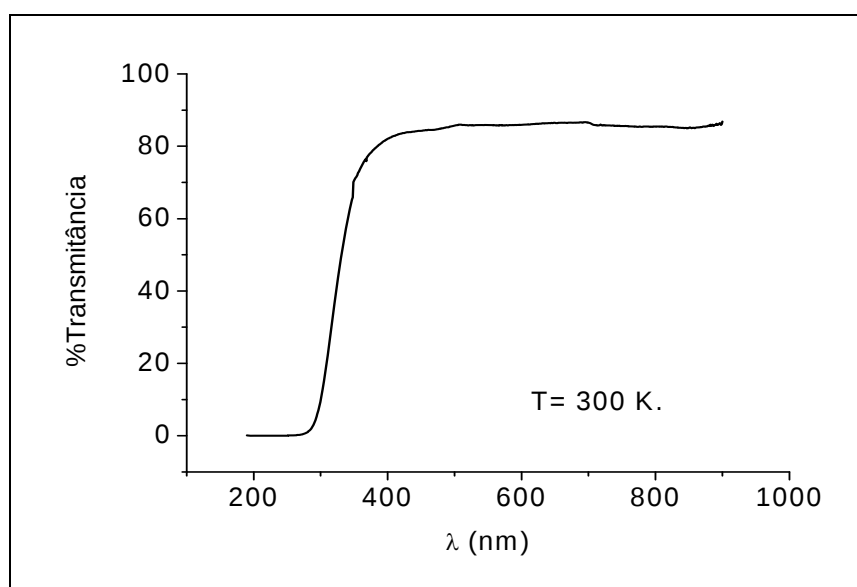


Figura 26: Espectro de transmitância do filme de SnO_2 , obtido a partir da solução II.

O Espectro de transmitância da Figura 26 indica que os filmes possuem transparência próxima de 90% na região do espectro visível.

O motivo da escolha do substrato de quartzo para deposição dos filmes, é que o mesmo não interfere no espectro de absorção do material. O substrato de vidro, por sua vez, apresenta absorção na mesma região da absorção fundamental do material, o que dificulta separação de efeitos entre absorção do filme e do substrato. A Figura 27 traz o espectro de absorção do substrato de vidro e do substrato de quartzo utilizados neste trabalho.

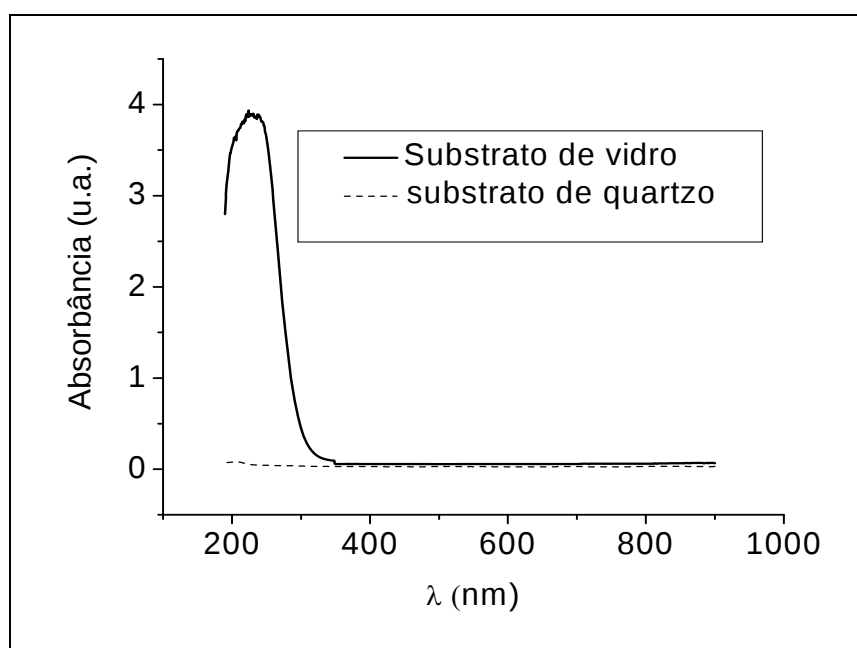


Figura 27: Espectro de absorção do substrato de vidro e do substrato de quartzo.

Da Figura 27, observa-se que a região do espectro do substrato de quartzo não interfere na região de absorção do material, enquanto o substrato de vidro apresenta início

da absorção em torno do comprimento de onda de 360 nm (mesma região do *bandgap* do SnO_2).

A Figura 28 mostra o espectro de absorbância medido para filmes finos de SnO_2 , contendo 30 camadas, obtidos a partir da solução I, depositados sobre substrato de quartzo, com a variação da velocidade de varredura do feixe do espectrofotômetro. Nossa intenção foi verificar se a variação da velocidade de varredura do feixe exercia alguma influência no espectro de absorção do material, o que não foi verificado, conforme podemos observar no detalhe da Figura 27, que mostra em destaque a região de absorção do *bandgap* do material.

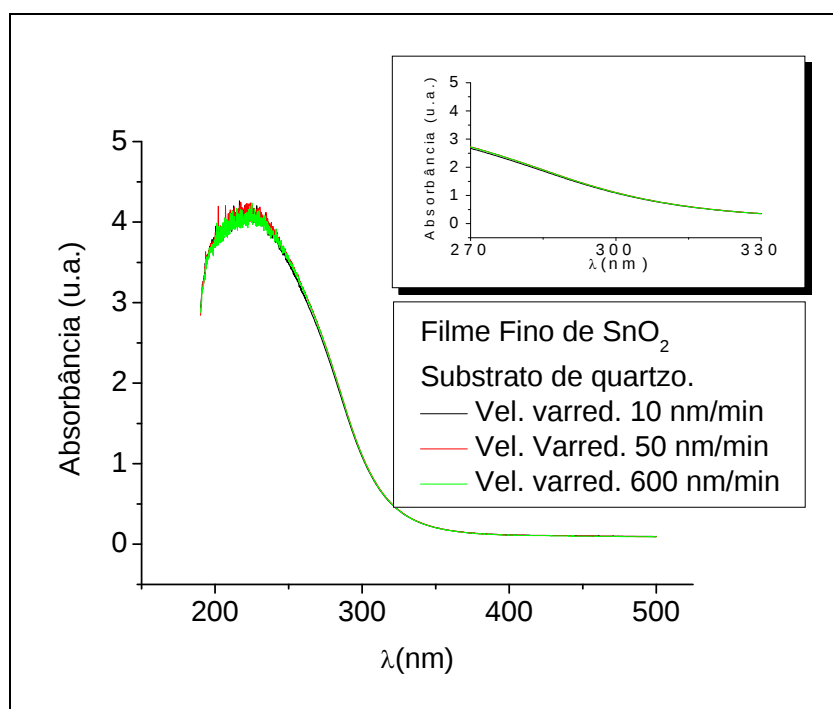


Figura 28: Espectro de absorbância em filme fino de SnO_2 , obtido a partir da solução I, com variação da velocidade de varredura do feixe. Em detalhe, a região de absorção do *bandgap* ampliada.

A Figura 29 mostra a estimativa do *bandgap*, de filmes finos de SnO_2 depositados sobre substrato de quartzo, obtidos a partir da solução I, considerando a variação da

velocidade de varredura do feixe e transição eletrônica do tipo direta. De acordo com o método descrito na subseção 3.1, o valor do *bandgap* pode ser estimado pela extrapolação da região da curva $(\alpha h\nu)^2$ para o valor da ordenada igual a zero.

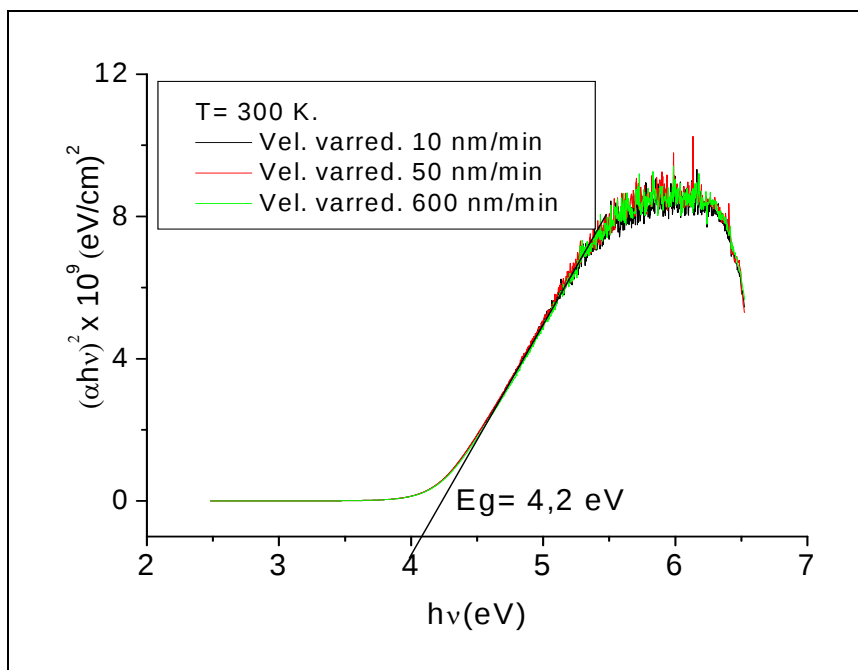


Figura 29. Estimativa do valor do *bandgap* do SnO₂, obtido a partir da solução I, considerando a transição entre bandas do tipo direta.

O resultado mostrado na Figura 29 indica que o valor do *bandgap* do material é da ordem de 4,2 eV. Este resultado está em acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura (Shanthi *et al.*, 1980; De Sousa *et al.*, 1997; Rai *et al.*, 2006).

Utilizando os mesmos dados, porém considerando a transição entre bandas sendo do tipo indireta, o valor encontrado para o *bandgap* foi de aproximadamente 3,6 eV. Este resultado está em acordo com outros trabalhos encontrados na literatura (Mulvaney *et al.*, 1990; Gu *et al.*, 2000), conforme mostrado na Figura 30.

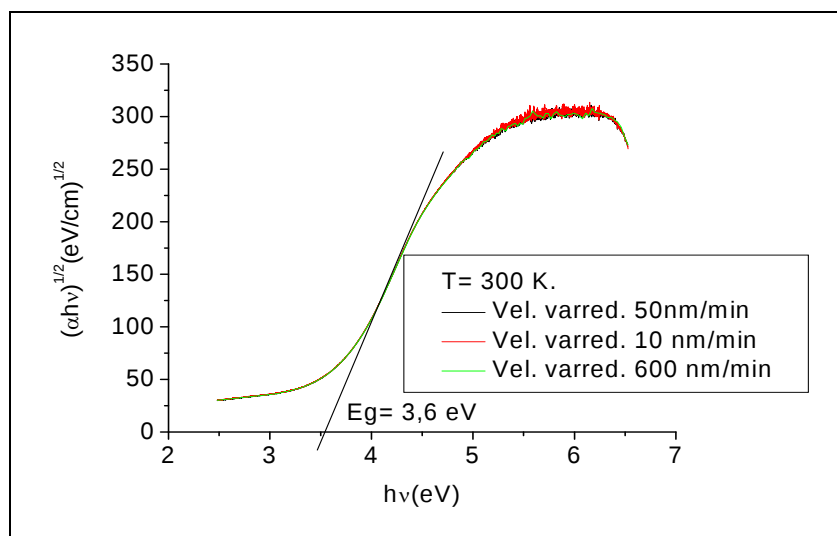


Figura 30: Estimativa do valor do *bandgap* do SnO₂ considerando transição eletrônica do tipo indireta.

O menor valor de energia encontrado para o *bandgap* foi obtido considerando que a transição era do tipo indireta, no caso, o valor da energia foi de 3,6 eV, em comparação com os 4,2 eV obtidos considerando transição direta. Embora o *bandgap* seja a menor energia necessária para que um fóton incidente sobre o material promova a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, podemos verificar que a Figura 29 (*bandgap* direto) apresenta uma maior região de linearidade da curva $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$) na região de transição do *bandgap* comparada com o resultado apresentado na Figura 30 (*bandgap* indireto). Estes resultados nos mostram que o estudo da estrutura de bandas de energia, somente através de medidas de absorção óptica, não é suficiente para indicar o tipo de transição eletrônica que ocorre neste semiconductor.

Utilizando resultados de fotocondutividade de filmes finos de SnO₂, depositados sobre substrato de vidro, preparados a partir da solução I, obtidos anteriormente (Geraldo *et al.*, 2005) apresentados na Figura 31, com medidas realizadas em várias temperaturas

diferentes, avaliamos também a natureza da transição do *bandgap* utilizando a equação 30. Como vimos na subseção 3.5, esta equação nos fornece uma relação entre o coeficiente de absorção (α) e condutividade elétrica (σ) do semiconductor. Os resultados, considerando transição do tipo direta e indireta, estão apresentados respectivamente nas Figuras 32 e 33.

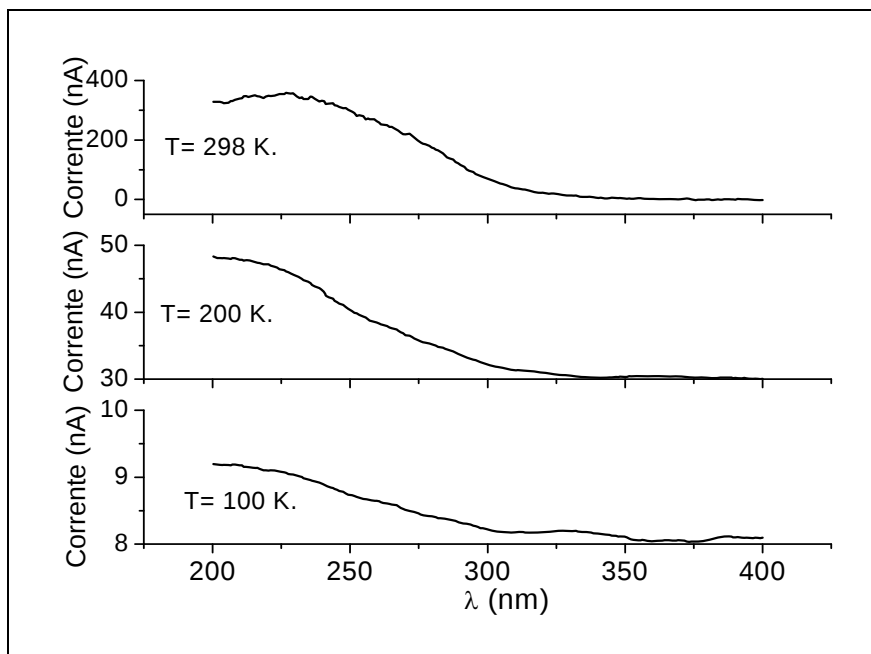


Figura 31: Medidas de fotocondutividade em filmes finos de SnO_2 realizadas a temperaturas diferentes.

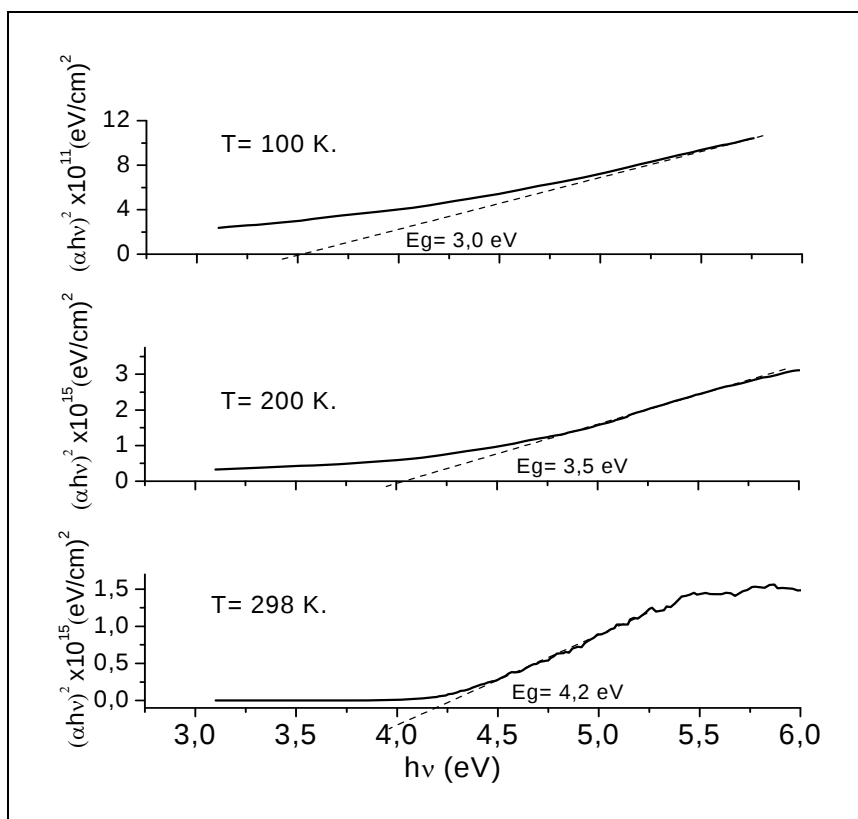


Figura 32. Avaliação do *bandgap* utilizando medidas de fotocondutividade realizadas nas temperaturas de 298 K, 200 K e 100 K, e considerando transição direta.

A Figura 32 nos mostra que quando se considera a transição direta, o método descrito na seção 3.5 funciona muito bem na temperatura ambiente, pois o valor de E_g é praticamente o mesmo encontrado utilizando medidas de absorção, ou seja, 4,2 eV. Para a temperatura de 200 K, notamos que o valor de E_g diminuiu para 4 eV e para temperatura de 100 K encontramos o valor de 3,5 eV. A diminuição na energia em função da diminuição da temperatura é esperada, pois é bem conhecido que a energia do *bandgap* de semicondutores como Germânio e Silício diminuem com a diminuição da temperatura (Sze, 1985), porém em nosso caso a variação foi muito significativa. Isso indica que este método

pode necessitar de um refinamento. Porém, isso só poderá ser afirmado com segurança quando dados de absorção óptica para essas temperaturas estiverem disponíveis.

Por outro lado, quando consideramos transição indireta, verificamos da Figura 33 que o método funciona bem somente para temperatura ambiente, sendo que neste caso, os valores obtidos diretamente da curva de absorção óptica (Figura 30) e através da equação 29 são os mesmos. Para a temperatura de 200 K (não apresentada na Figura 32) e de 100 K, no entanto, o método não permite avaliar o *bandgap* indireto, pois a energia do *gap* tende para valores negativos. Em resumo, apesar da grande variação da energia do *bandgap*, quando o modelo foi aplicado aos dados de fotocondutividade, adotando-se *bandgap* direto foi o que melhor concordou com os dados de absorção óptica.

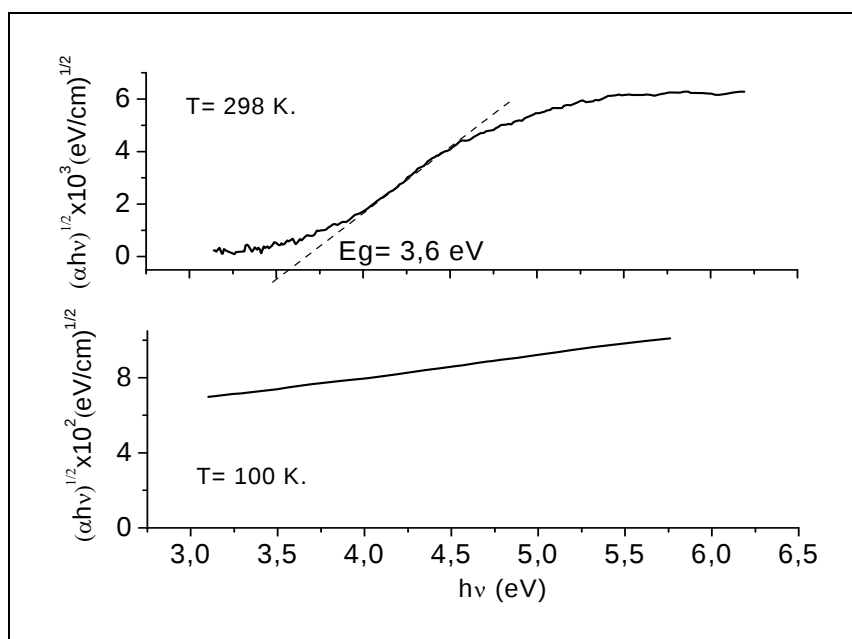


Figura 33. Avaliação do *bandgap* utilizando medidas de fotocondutividade nas temperaturas de 298 K. e 100 K, e considerando transição indireta.

O termo $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2.r_c^2}$ da equação 31 (Yanes *et al.*, 2004), mostrada abaixo, indica que a energia do *bandgap* varia em função do raio do cristalito (r_c) para um dado valor das massas efetivas de elétrons (m_e^*) e de buracos (m_h^*).

$$Eg(r) \approx Eg(bulk) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2.r_c^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (31)$$

Os resultados do cálculo do tamanho do cristalito para filmes finos depositados em substrato de vidro, em função da concentração de átomos dopantes, para as direções (110), (101) e (211) apresentados na Tabela 2 indicam que o tamanho do cristalito diminui à medida que a concentração dos átomos dopantes aumenta.

Na seção 1, verificamos que a energia dos elétrons em cristais semicondutores pode ser descrita pela teoria das bandas de energia. Quando os átomos são colocados de forma organizada para formar um cristal, seus níveis de energia, que são degenerados, interagem formando as bandas de energia. A densidade de estados que os elétrons podem ocupar varia de modo praticamente contínuo, porém ainda é quantizada. Quando barreiras de potencial são criadas no material em uma de suas direções, verifica-se que ocorre uma mudança na densidade de estados permitidos. Limitando um dos lados do volume (*bulk*), os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e a densidade de estados assume valores discretos, conforme mostrado na Figura 34, formando poços quânticos. Se continuarmos limitando as dimensões, teremos então os chamados fios quânticos e também os pontos quânticos (Redígolo, 2002). A Figura 34 mostra a descrição esquemática das mudanças das densidades de energia em função do tipo de regime de confinamento quântico.

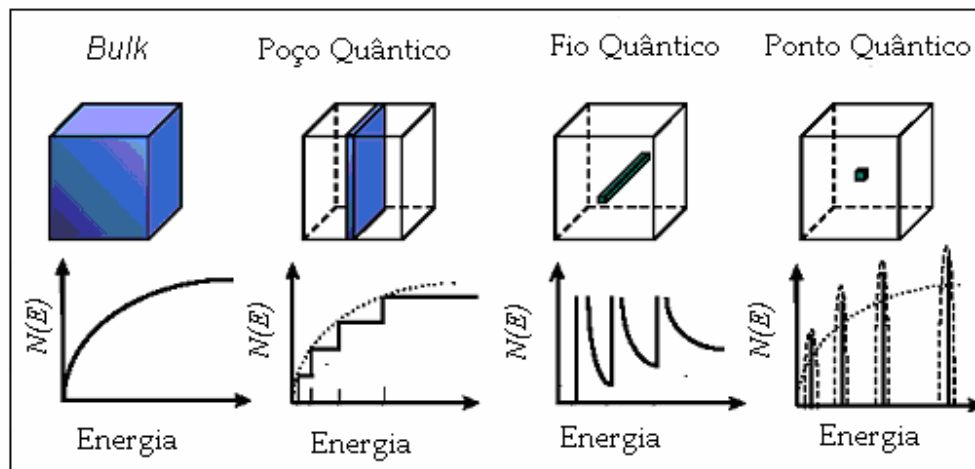


Figura 34: Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico (Redígolo, 2002).

Os pontos quânticos têm dimensões nanométricas. A contínua redução dos tamanhos nas três direções leva a formação de pontos quânticos, o que provoca mudança na densidade de estados e faz com que os portadores de carga sofram efeito de confinamento quântico, sendo que a energia da partícula presa no poço aumenta com o inverso do quadrado da largura deste poço. O efeito de confinamento quântico pode se tornar relevante quando ocorre diminuição do tamanho da partícula (Redígolo, 2002), levando a dimensões nanométricas, como é o caso dos cristalitos dos filmes de SnO_2 que estamos estudando.

Como previsto no termo $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2.r_c^2}$ (equação 31), a diminuição do cristalito (r_c) provoca um aumento no fator de correção da energia do *bandgap*.

Da Tabela 3 (subseção 5.1.1), verificamos que o tamanho do cristalito diminui a medida que a concentração de átomos dopantes (Sb^{5+}) aumenta. Considerando o cristalito

como tendo dimensão esférica, é possível determinar o raio do cristalito (r_c) do material.

Para o SnO_2 , os valores de m_e^* e m_h^* são respectivamente $0,28.m_0$ e $0,682.m_0$ (Hassan *et al.*, 2005), onde m_0 corresponde a massa do elétron. Um monocristal de SnO_2 tem o valor de E_g (*bulk*) corresponde a 3,6 eV (Yanes *et al.*, 2004). Considerando a amostra de SnO_2 dopada com 4% de Sb, a média do raio do cristalito para as direções (110), (101) e (221) é de aproximadamente 1,7 nm. Utilizando a equação 31, em conjunto com os valores de r_c , E_g (*Bulk*), m_e^* e m_h^* , o valor estimado calculado para energia de E_g é de aproximadamente 4,27 eV. Este resultado indica que o tamanho do cristalito exerce influência na energia do *bandgap* do material.

A Figura 35 mostra a variação da energia do *bandgap*, comparando um filme de SnO_2 não-dopado com um filme dopado com 3% de Sb, feitos a partir da solução I, depositados sobre substrato de quartzo, considerando a natureza da transição sendo do tipo direta.

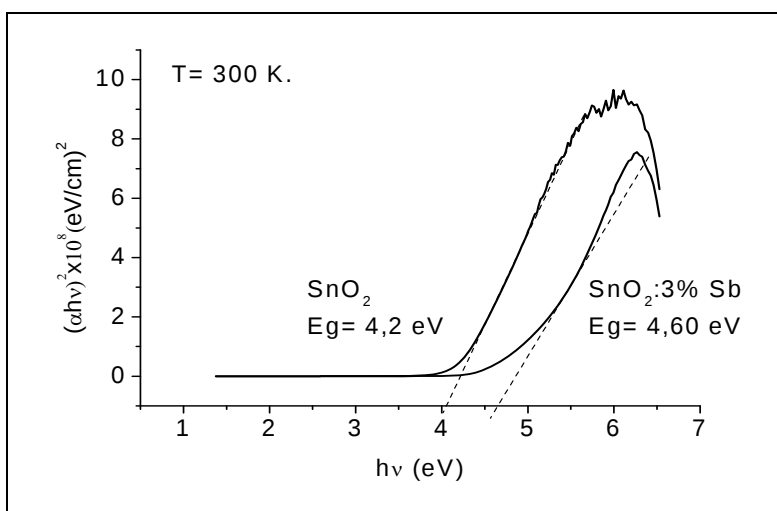


Figura 35: Variação de E_g em função do tamanho do cristalito, assumindo transição direta.

O resultado mostrado na Figura 35 indica que a energia do *bandgap* aumenta com a diminuição do tamanho do cristalito, confirmando o resultado obtido pela equação 31 (para uma amostra de SnO₂ dopado com 4% de Sb). Este fato pode estar relacionado ao efeito do confinamento quântico (Dutta *et al.*, 2007), ou pode estar associado ao aumento da absorção da luz pelos átomos dopantes (Patil *et al.*, 2003), conforme foi apresentado na subseção 2.1.1.

O mesmo tipo de comportamento seria observado considerando a natureza da transição sendo do tipo indireta, o que pode ser verificado na Figura 36, utilizando os mesmos dados experimentais da Figura 35.

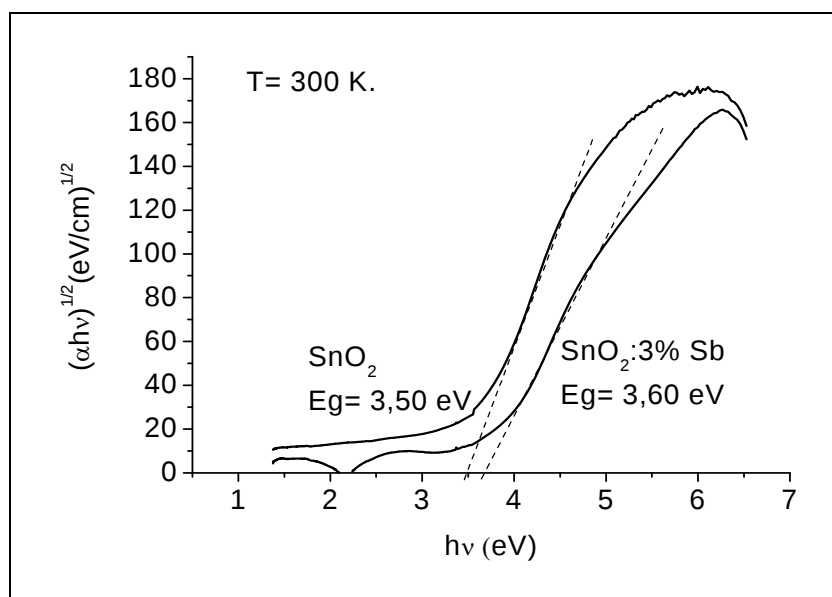


Figura 36: Variação de E_g em função do tamanho do cristalito, assumindo transição indireta.

5.3. Propriedades eletrônicas do Bulk e superfícies (110) e (101) de SnO₂

Nesta subseção serão apresentados resultados dos cálculos da estrutura eletrônica e também Densidade de Estados (DOS) para o cristal (*bulk*) e superfícies (110) e (101) do material. De acordo com a revisão bibliográfica apresentada na seção 1, a superfície (110) é mais estável (Godin e LaFemina, 1993), no entanto, para SnO₂ constituídos de cristalitos de dimensões nanométricas, a superfície (101) é a mais favorável (Batzill *et al.*, 2005). Outro fator importante é que nossos filmes apresentaram direção preferencial de crescimento (101) e cristalitos de dimensões nanométricas, conforme discutimos na subseção 5.1.1.

Os cálculos da estrutura de bandas do *bulk* e das superfícies (110) e (101) do SnO₂ foram desenvolvidos com o programa CRYSTAL03, utilizando a metodologia descrita na subseção 3.4 aplicada aos modelos e parâmetros descritos na subseção 4.2.3.

A Figura 37 (a) traz a estrutura de bandas de energia do *bulk* do SnO₂, onde EF corresponde a energia do nível de Fermi. A Figura 37 (b) representa a cela primitiva da estrutura tetragonal com as direções da Zoina de Brillouin utilizadas no cálculo.

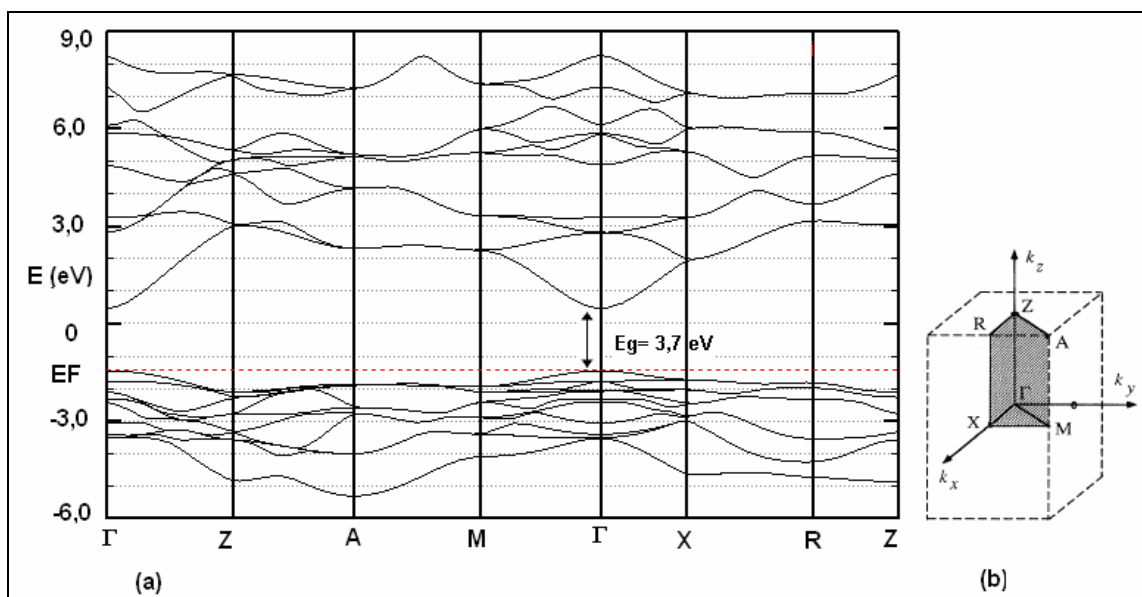


Figura 37: (a) Estrutura de bandas de energia do *bulk* de SnO₂ obtida utilizando o programa CRYSTAL03 e (b) direções da Zona de Brillouin utilizadas no cálculo.

O diagrama de bandas de energia da Figura 37 indica que o cristal (*bulk*) tem transição entre bandas do tipo direta, na direção Γ - Γ , com o valor de energia de 3,7 eV, pois nesta direção, o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução coincidem. Este resultado está em acordo com os encontrados na literatura (Robertson, 1979).

A densidade de estados (DOS) do *Bulk* do SnO₂ está apresentada na Figura 38. As contribuições dos orbitais dos átomos de estanho e oxigênio, na formação das bandas de valência e de condução, estão indicadas.

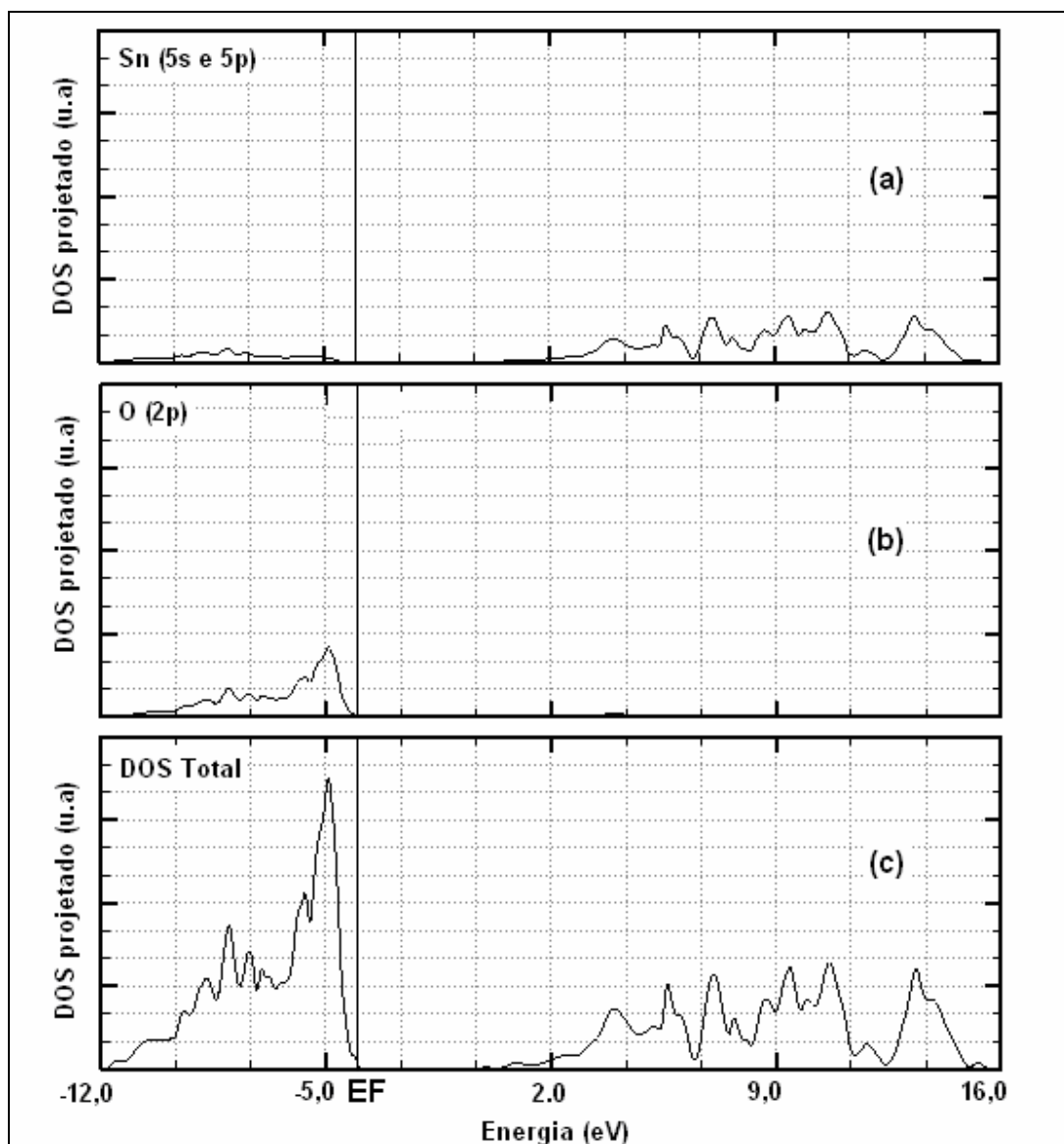


Figura 38: Densidade de estados (DOS) do *bulk* de SnO_2 . (a) DOS projetado dos elétrons dos orbitais 5s e 5p dos átomos de estanho, (b) DOS projetado dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio e (c) DOS total.

O resultado mostrado na Figura 38 indica que a banda de valência é formada por orbitais 2p dos átomos de oxigênio e a banda de condução é formada por orbitais 5s e 5p dos átomos de estanho.

A Figura 39 (a) traz a estrutura de bandas de energia da superfície estequiométrica (110). A Figura 39 (b) representa as direções da Zona de Brillouin (direções do espaço recíproco), em duas dimensões (2D), correspondentes a estrutura eletrônica da superfície (110).

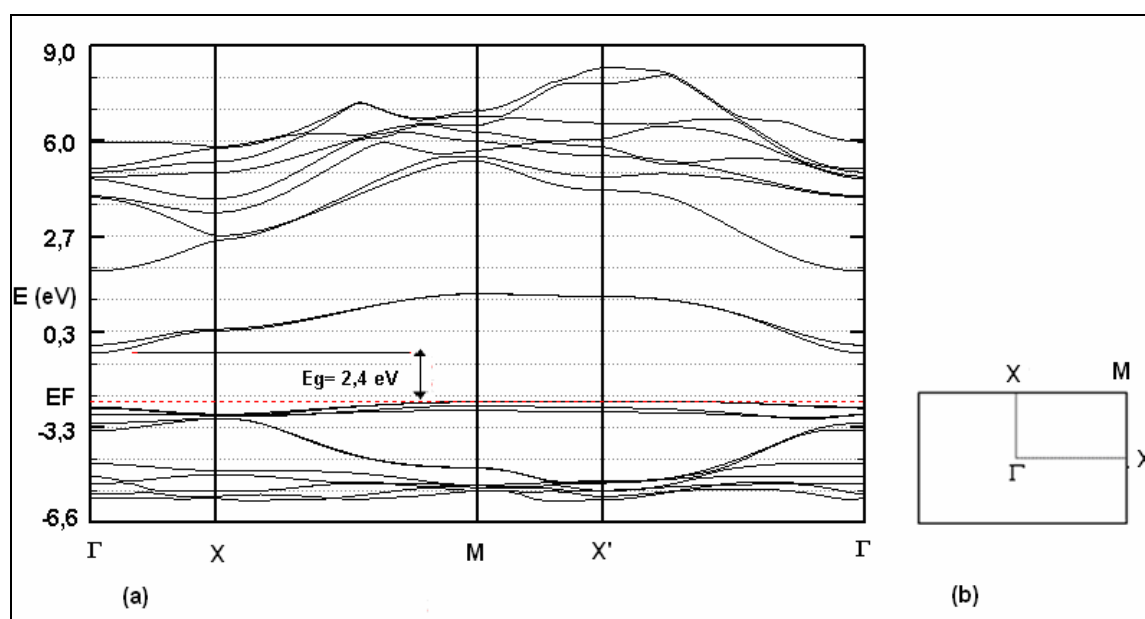


Figura 39: (a) Estrutura de bandas de energia da superfície (110) estequiométrica e (b) direções da Zona de Brillouin utilizadas no cálculo.

O resultado da Figura 39 indica que o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão situados entre as direções M e Γ . Neste caso, temos a presença de transição eletrônica do tipo indireta, com energia de 2,4 eV entre essas direções. Este resultado está em acordo com os encontrados na literatura (Sambrano *et al.*, 2008)

A Figura 40 mostra a densidade de estados (DOS) da superfície estequiométrica (110). As contribuições dos orbitais dos átomos de estanho e oxigênio, na formação das bandas de valência e de condução, estão indicadas.

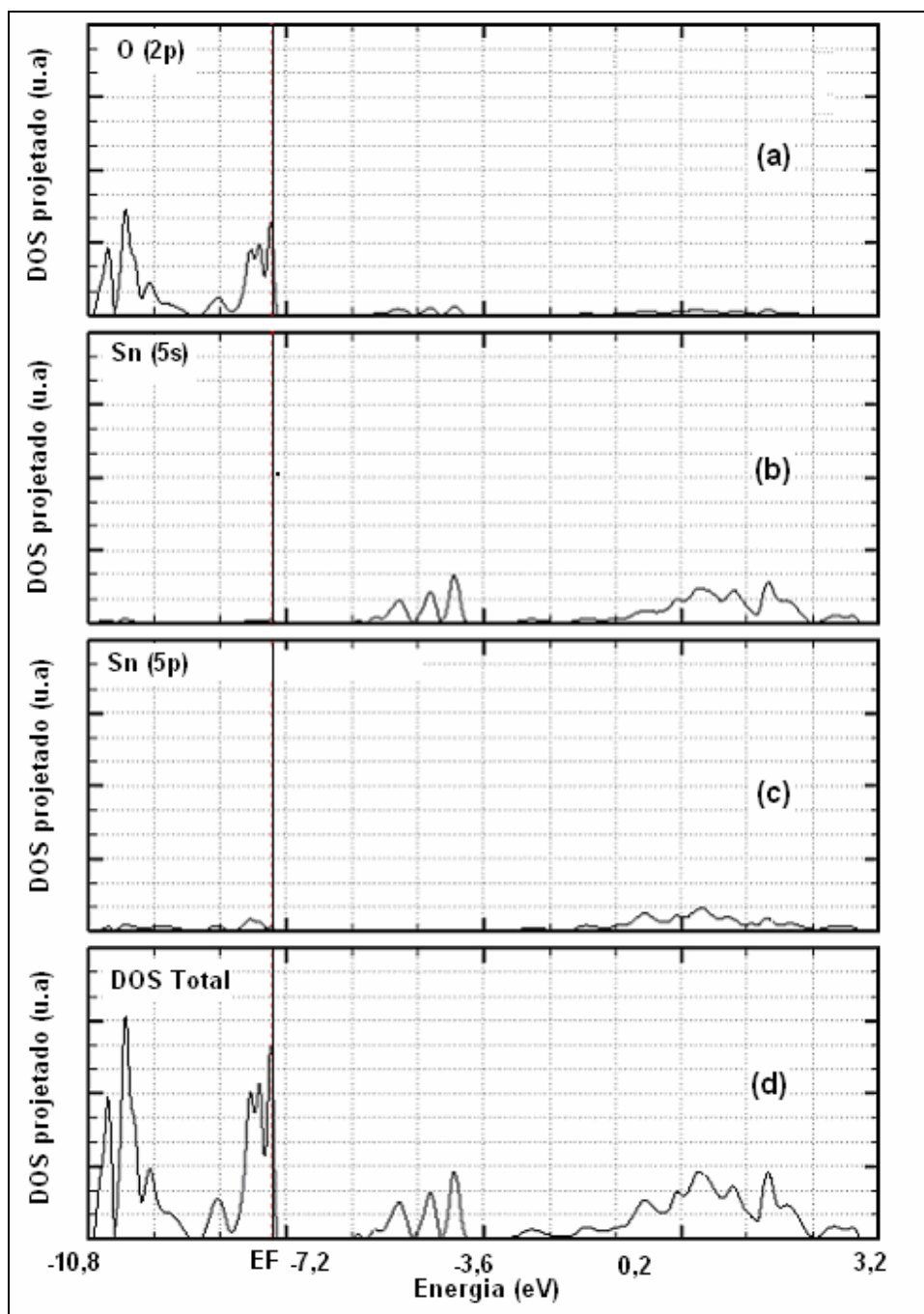


Figura 40: Densidade de estados (DOS) da superfície estequiométrica (110). (a) DOS projetado dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio, (b) DOS projetado dos orbitais 5s dos átomos de estanho, (c) DOS projetado dos orbitais 5p dos átomos de estanho e (d) DOS total.

Da Figura 40, verificamos que assim como o *bulk*, a superfície (110) tem banda de valência composta por orbitais 2p dos átomos de oxigênio (2p) e banda de condução formada por orbitais 5s e 5p dos átomos de estanho (5s e 5p).

A Figura 41 (a) traz a estrutura de bandas de energia da superfície estequiométrica (101). A Figura 41 (b) representa as direções da Zona de Brillouin (direções do espaço recíproco), em duas dimensões (2D), correspondentes a estrutura eletrônica da superfície (101). As direções do espaço recíproco utilizadas foram às mesmas direções propostas por Matti e colaboradores (Matti *et al.*, 2001).

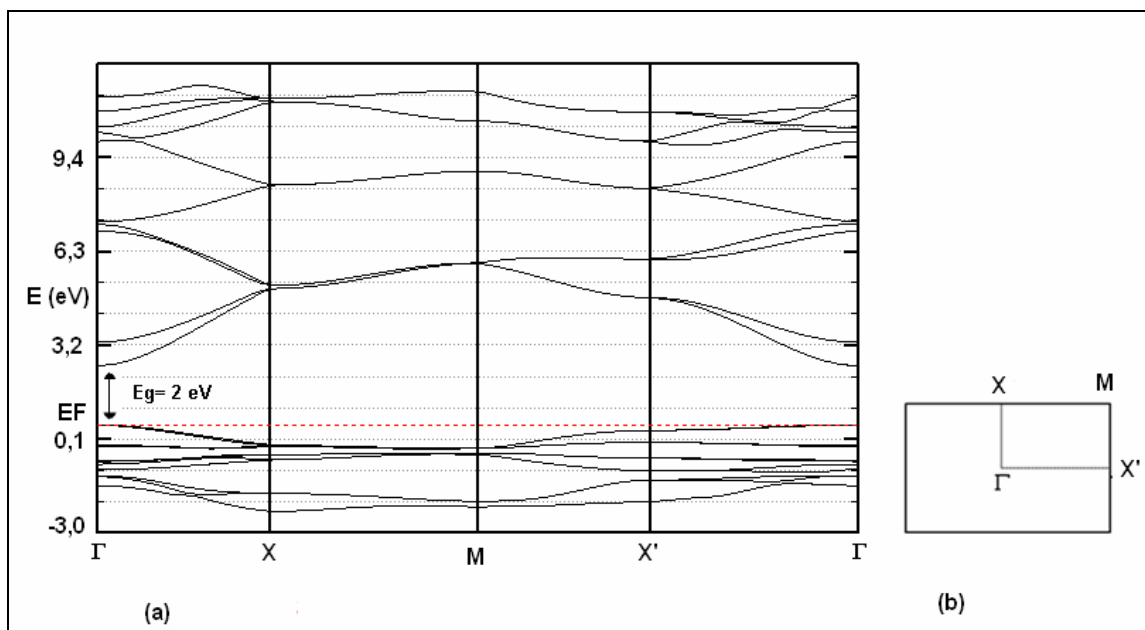


Figura 41: (a) Estrutura de bandas de energia da superfície (101) estequiométrica e (b) direções da Zona de Brillouin utilizadas no cálculo.

A Figura 41 mostra que a superfície (101) também apresenta transição eletrônica do tipo direta, na direção $\Gamma-\Gamma$, com energia de 2,0 eV. Podemos observar que o topo da banda de valência está localizado na direção Γ . Este resultado está em acordo com o encontrado por Katsiev e colaboradores (Katsiev *et al.*, 2007).

A Figura 42 traz a densidade de estados (DOS) da superfície estequiométrica (101). As contribuições dos orbitais dos átomos de estanho e oxigênio, na formação das bandas de valência e de condução, estão indicadas.

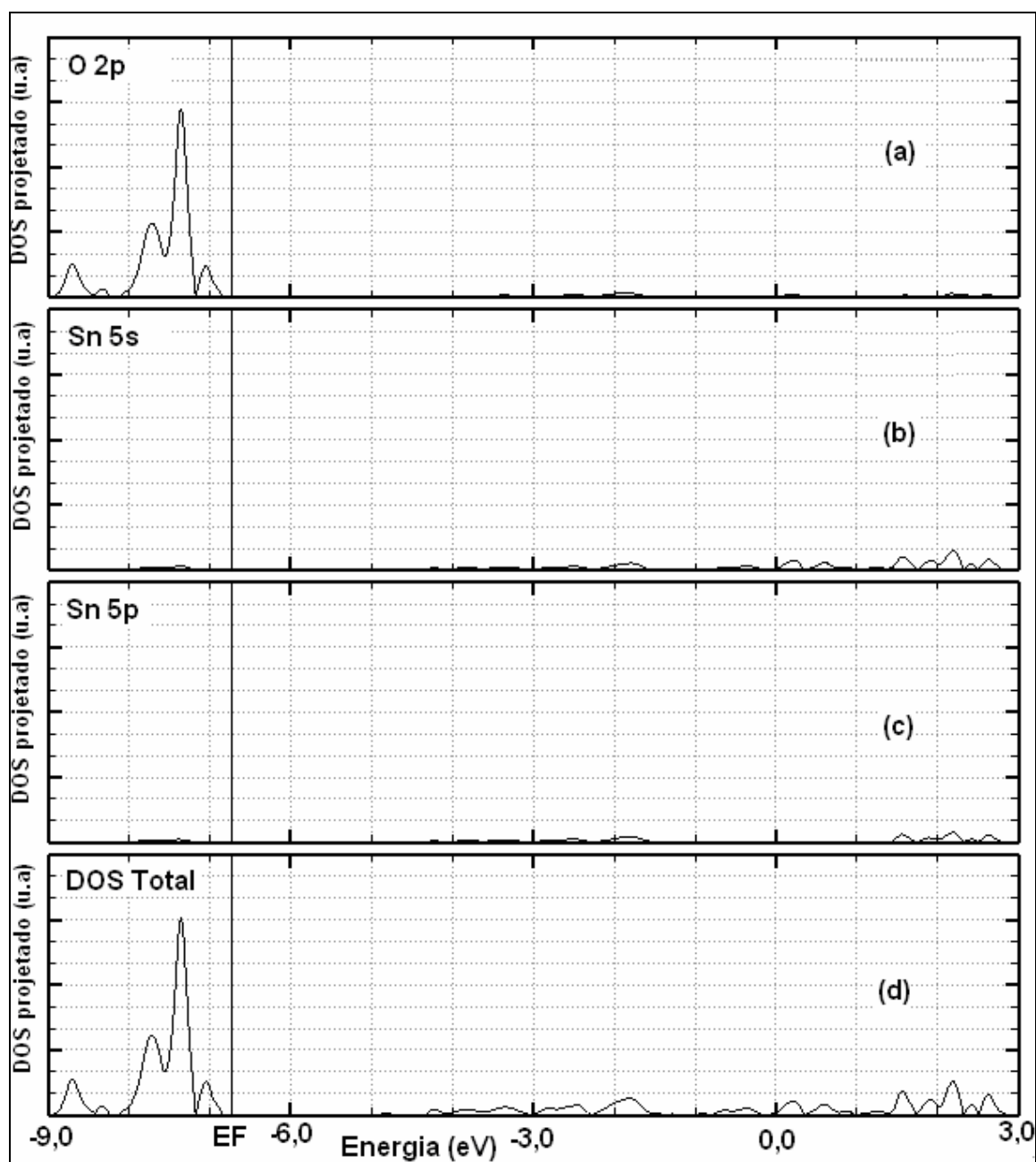


Figura 42: Densidade de Estados (DOS) da superfície (101) do SnO₂. (a) DOS projetado dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio, (b) DOS projetado dos orbitais 5s dos átomos de estanho, (c) DOS projetado dos orbitais 5p dos átomos de estanho e (d) DOS total.

Da Figura 42, verificamos que assim como o *bulk* e superfície (110), a superfície (101) tem banda de valência composta por orbitais 2p dos átomos de oxigênio e banda de condução formada por orbitais 5s e 5p dos átomos de estanho (5s e 5p).

A Tabela 5 traz um resumo dos resultados dos cálculos de estrutura de bandas de energia do *bulk* e superfícies (110) e (101). As direções (zona de Brillouin) correspondentes à banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), também estão indicadas.

Tabela 5: Energia do *Bandgap* e tipo de transição eletrônica obtida para o *bulk* e superfícies (110) e (101) de SnO₂.

Estrutura eletrônica	<i>Bandgap</i> (eV)	Direção (BV- BC)
<i>Bulk</i>	3,70 (direto)	Γ - Γ
Superfície (110)	2,45 (indireto)	Entre X e M- Γ
Superfície (101)	2,00 (direto)	Γ - Γ

O valor de 3,7 eV obtido para a energia da transição eletrônica no *bulk*, através de cálculos de estrutura eletrônica (Figura 37), é menor do que o valor de 4,2 eV (considerando *bandgap* do tipo direto) obtido através de dados de absorção óptica (Figura 29). Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que o cálculo teórico leva em conta um monocristal ideal, isto é, livre de defeitos e imperfeições. Por outro lado, as medidas experimentais de absorção óptica são realizadas num cristal real, que é um material que apresenta defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio e espécies intersticiais de estanho. Além disso, conforme foi verificado na subseção 5.2, a energia do *bandgap* aumenta com a diminuição do tamanho do cristalito (equação 31), sendo que este efeito não é levado em conta no cálculo teórico de estrutura de bandas.

6. CONCLUSÕES

Os filmes finos de SnO_2 , produzidos pelo método de *sol-gel-dip-coating*, depositados sobre substratos de quartzo e de vidro, apresentaram direção preferencial de crescimento (101) e cristalitos de dimensões nanométricas. As análises dos difratogramas indicaram que o substrato não é o fator dominante na direção preferencial dos filmes, mas possivelmente o método de preparação. Verificamos também que o material sofre efeitos de confinamento quântico, pois os filmes dopados com diferentes concentrações de Sb apresentaram diminuição do cristalito em função do aumento da concentração dos átomos dopantes, sendo que a diminuição do cristalito provocou aumento da energia do *bandgap* do material comparando uma amostra de SnO_2 dopado com 3% de Sb (menor cristalito) com uma amostra de SnO_2 não-dopada (maior cristalito).

Experimentalmente, através de medidas de absorção óptica, os filmes depositados sobre substrato de quartzo apresentaram *bandgap* indireto com energia de 3,6 eV e direto com energia de 4,2 eV, no entanto, quando se considera o *bandgap* do tipo direto, a curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ apresentou uma maior região linear quando comparada a curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $(h\nu)$ (*bandgap* indireto). Conforme discutimos na seção 5.2, somente medidas de absorção óptica não são capazes de determinar a natureza da transição entre bandas do material.

A determinação do *bandgap*, através de medidas de fotocondutividade, apresentou melhor resultado quando se considera a transição sendo do tipo direta, e neste caso, foi possível a determinação de E_g para temperaturas até 100 K, apesar de uma significativa diminuição do valor de E_g . Para temperatura ambiente, o valor do *bandgap* foi o mesmo que encontramos através de medidas de absorção óptica. Por este motivo, futuras medidas

de absorção óptica, em função da temperatura, poderão nos indicar com melhor precisão se a diminuição da energia do *bandgap* é mesmo tão significativa ou se o método que utilizamos para relacionar absorção a partir de medidas de fotocondutividade precisa de um refinamento. Assim, espera-se que a relação entre fotocondutividade e absorção óptica torne-se mais clara. Por outro lado, quando consideramos o *bandgap* do tipo indireto, o método não apresentou presença de *bandgap* detectável para temperaturas inferiores a 200 K.

Nossos cálculos mostraram que a estrutura de bandas de energia do *bulk* e também da superfície (101) apresentaram *bandgap* do tipo direto na direção Γ . Por outro lado, a superfície (110) apresentou *bandgap* indireto entre os vales das direções M e Γ .

A análise das estruturas de bandas do *bulk* e superfície (101) em conjunto com os resultados de difração de raios-X, medidas de absorção óptica e espectro de fotocondutividade em função do comprimento de onda de excitação, indicam que possivelmente a avaliação do *bandgap* de filmes finos de SnO_2 , através de técnicas experimentais, pode estar relacionada a efeitos do cristal e da superfície (101), uma vez que nossos filmes apresentaram crescimento preferencial na direção (101), sendo que a superfície (101) e o *bulk* apresentaram *bandgap* direto.

Esperamos que o aprimoramento do método que utilizamos neste trabalho para determinar o *bandgap* do material, através da relação entre o coeficiente de absorção e condutividade elétrica, possa ser usado como ferramenta complementar em futuros estudos da estrutura de bandas dos materiais semicondutores e que a relação entre os resultados dos cálculos da estrutura de bandas do *bulk* e superfície (101) e (110) em conjunto com os resultados das medidas de absorção óptica e difração de raios-X, tenham contribuído um

pouco para o entendimento da controvérsia existente a respeito da natureza da transição do *bandgap* do material.

7. REFERÊNCIAS

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**, fourth edition, Pacific Grove: Thomson B. C., 2003.

ARLINGHAUS, F. J; Energy Bands in Stannic Oxide (SnO_2), **J. Phys. Chem. Solids**, v. 35, p. 931-935, 1974.

BATZIL, M.; BURST, J. M.; DIEBOLD, U. Pure and cobalt-doped SnO_2 (101) films grown by molecular beam epitaxy on Al_2O_3 , **Thin Solid Films**, v. 484, p. 132-139, 2005.

CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes, **Quim. Nova**, v. 28, p. 345-349, 2005.

CALLISTER, W.D. **Material Science and Engineering a Introduction**, sixth edition, Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CULLITY, B.D.; STOCK, R. **Elements of X-Ray Diffraction**, third edition, New Jersey: Prentice Hall, 2001.

DAVAZOGLOU, D. Optical properties of SnO_2 thin films grown by the atmospheric pressure chemical vapour deposition oxidizing SnCl_4 , **Thin Solid Films**, v. 302, p. 204-213, 1997.

DE SOUZA, A. E.; MONTEIRO, S. H.; SANTILLI, C. V.;PULCINELLI, S. H. Electrical and optical characteristics of SnO_2 thin films prepared by dip-coating from aqueous colloidal suspensions, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 8, p. 265-270, 1997.

DURAND, J. C.; BARTHELAT, Theoretical Method to Determine Atomic Pseudopotentials for Electronic Structure Calculation of Molecules and solids, **Theoret. Chim. Acta**, v. 37, p. 283-302, 1975.

DUTTA, K.; DE, S. K. Optical and nonlinear electrical properties of SnO_2 -polyaniline nanocomposites, **Materials Letters**, v. 61, p. 4967-4971, 2007.

NORONHA, José Fernando Valverde. **Obtenção e caracterização de filmes finos de SnO_2 depositados em vidro borossilicato por Silk-Screen modificado: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor**, Natal: UFRGN-RN, 2007, Dissertação - Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GERALDO, V.; SCALVI, L. V. A.; MORAIS, E. A.; SANTILLI, C. V.; MIRANDA, P. B.; PEREIRA, T. J. Ultraviolet excitation of photoconductivity in thin films of sol-gel SnO₂, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 2825-2828, 2005.

GODIN, T. J.; LAFEMINA, J. P. Surface atomic and electronic structure of cassiterita SnO₂ (110), **Phys. Rev. B**, v.47, n. 11, p. 6518-6523, 1993.

GU, Z.; LIU, X.; ZANGH, W.; LEE, Y. Characteristics of sol-gel SnO₂ treated by ammonia, **J. Sol-Gel and Technol**, v. 18, p. 159-166, 2000.

HASSAN, F. E. H.; ALAEDDINE, A.; ZOAETER, M.; RACHIDI, L. First-Principles investigation of SnO₂ at high pressure, **International Journal of Modern Physics B**, v.19, n. 27, p. 4081- 4092, 2005.

JACQUEMIN, J. L.; ALIBERT. C.; DE MURCIA, M. Electro Transmission Spectra of Stannic Oxide Single Crystals near the fundamental threshold, **Phys. Stat. Solid**, v. 51, p. 75-76, 1972.

JACQUEMIN, J. L.; BORDURE, G. Band Structure and optical properties of intrinsic tetragonal dioxides of Group-IV elements, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 36, p. 1081-1085, 1975.

JCPSD- Internacional Centre For Diffraction Data, 2003.

KATSIEV, K.; BATZILL, M.; DIEBOLD, U. Growth of One- Dimensional Pd Nanowires on the Terraces of Reduced SnO₂ (101) Surface, **Physical Review Letters**, v. 98, 186102, 2007.

KIM, K. S.; YOON, S. Y.; LEE, W. J.; KIM, K. H. Surface morphologies and electrical properties antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, **Surface and Coat. Technol.**, v.138, p. 229-236, 2001.

KITTEL, C. **Física do Estado Sólido**, oitava edição, Rio de Janeiro, LTC, 2006, p. 159-187.

KOJALJ. XCRYSDEN A new program for displaying crystalline structures and electron densities. **J. Mol. Graph. Model**, v. 17, p. 176-179, 1999.

KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure, **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 12974-12980, 1996.

LEE, C.; YANG, R. G.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, **Phys. Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.

LIN, W.; ZHANG, Y. F.; LI, Y.; DING, K. N.; QIAN J. Structural Characterizations and electronic properties of Ti-doped SnO₂ (110) surface: A first-principles study, **Journal of Chem. Phys**, v. 124, p. 12-19, 2006.

MANASSIDIS, I.; GONIAKOWSKI, J.; KANTOROVICH, L. N.; GILLAN, M. J. The structure of the stoichiometric and reduced (110) surface, **Surface Science**, v.339, p. 258-271, 1995.

MARUYAMA, T.; TABATA, K. Fluorine Doped tin dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition, **J. Appl. Phys.**, v. 68, p. 4282-4285, 1990.

MATTI, A.; JASKARI, M.; RANTALA, T. T.; Band structure and optical parameters of the SnO₂ (110) surface, **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 407-414, 2001.

MELO, H.A. **Dispositivos Semicondutores**, segunda edição, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1974.

MERGEL, D.; BUSCHENDORF, D.; EGGERT, S.; GRAMMES, R.; SAMSET, B. Density and refractive index of TiO₂ films prepared by reactive evaporation, **Thin Solid Films**, v. 371, p. 218- 224, 2000.

MISHRA, K, C.; JOHNSON, K, H.; SCHIMIDT P.C.; Electronic structure of antimony doped tin oxide. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 20, p. 3972, 1995.

MORAIS, Evandro Augusto. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**, São Carlos: USP, 2002, Dissertação - Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

- MOHOLKAR, A. V.; PAWAR, S. M.; RAJPURE, K. Y.; PATIL, P. S.; BHOSALE
Properties of highly oriented spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films on glass
substrates of different thickness, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p.
1981- 1988, 2007.
- MULVANEY, P.; GRIESER, F.; MEISEL, D. Electron transfer in aqueous colloidal SnO₂
solutions, **Langmuir**, v. 6, p. 567-572, 1990.
- MUNIX, M.; SCHMEITS, M. Electronic structure of tin dioxide surfaces, **Phys. Rev. B**, v.
27, n. 12, p. 7624-7635, 1983.
- MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from
hybrid functional theory, **Chemical Physics Letters**, v. 342, p. 397-401, 2001.
- OLIVEIRA, M. M.; RANGEL, J. H. G.; DE SOUZA, V. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.;
BUENO, E. R.; VARELA, J. A. Desenvolvimento de varistores à base de SnO₂ para
aplicação em redes de alta tensão, **Cerâmica**, v. 52, p. 149-154, 2006.
- PANKOVE, I. J. **Optical Processes in semiconductors**, New York, Dover Publications
Inc., 1971.
- PARDEW, J. P.; WANG, Y. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the
generalized gradient approximation for exchange and correlation, **Phys. Rev. B**, v. 46, p.
6671- 6687, 1992.
- PATIL, P. S.; KAWAR, R. K.; SETH, T.; D. P.; CHIGARE, P. S. Effect of substrate
temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin
films, **Ceramics Internac.** v. 29, p. 725-734, 2003.
- PEREIRA, Renata Montenegro. **Caracterização óptica e elétrica de materiais
fotocondutores e fotorrefrativos**, Campinas: Unicamp, 87 pg. Dissertação – Mestrado em
Física, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.
- RACHEVA, T. M.; CRITCHLOW, G. W. SnO₂ thin films prepared by sol-gel process,
Thin Solid Films, v. 292, p. 299-302, 1997.
- RAI, T.; SENGUTTUVAN, T. D.; LAKSHMIKUMAR, S. T.; Study of the electronic and
optical properties of doped SnO₂, **Comp. Materials Science**, v. 37, p. 15-19, 2006.

RAJPURE, K. Y.; KUSUMADE, M. N.; NEUMANN-SPALLART, M. N.; BHOSALE, C. H. Effect of Sb Doping on properties of conductive spray deposited SnO₂ thin films, **Materials Chemistry and Physics**, n. 64, p. 184- 188, 2000.

RANTALA, T. T.; RANTALA, T. S.; LANTTO, V. Surface Relaxation of (110) face of rutile SnO₂, **Surface Science**, v. 420, p. 103-109, 1999.

RAY, S.C.; KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semi-conducting films deposited by the dip-coating technique, **Surf. & Coat. Technol.** v. 102, p. 73-80, 1998.

REDÍGOLO, M. L. **Caracterização óptica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea**, Campinas: Unicamp, 102 pg. Tese – Doutorado em Física, Universidade de Campinas, Campinas, 2002.

ROBERTSON, J. Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂. **J. Phys C:Solid State Phys.**, v. 12, p. 4767- 4776, 1979.

SAMBRANO, J. R.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; BELTRÁN, A. Structural Characterization and Electronic Properties of TiO₂/SnO₂ and SnO₂/TiO₂ Bimorph Composites. A Theoretical Study (Artigo Submetido)

SANON, G.; RUP, R.; MANSINGH, A. Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films, **Phys. Review B**, v.44, n. 11, p. 5672-5681, 1991.

SAUNDERS, V. R.; BOVESI, R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; WILSON, C. Z.; HARRISON, N. M.; DOLL, K.; CIVARELLI, B.; BUSH, I. J.; CRYSTAL03 User's Manual, University of Turin, 2003.

SENGUTTUVAN, T. D.; MALHOTRA, L. K. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors, **Thin Solid Films**, v. 289, p. 22-28, 1996.

SENSATO, F. R.; CUSTÓDIO, R.; CALATAYUD, M.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.; SAMBRANO, R. J.; LONGO, E. Periodic study on the structural and electronic properties of *bulk*, oxidized and reduced SnO₂ (110) surfaces and interaction with O₂, **Surface Science**, v. 511, p. 408-420, 2002.

SERIN, T.; SERIN, N.; KARADENIZ, S.; SARI, H.; PAKMA, O. Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared of spray pyrolysis, **Journal of Non-Crystalline solids**, v. 352, p. 209-215, 2006.

SHANTHI, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A.; CHOPRA, K. L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. **J. Appl Phys.** v. 51, p. 6243-6250, 1980.

SLATER, J. C.; KOSTER, G. F.; Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, **Phys. Rev.** v. 94, p. 1498- 1524, 1954.

SLATER, J. C.; JOHNSON, K. H. Self- consistent- field $X\alpha$ cluster method for polyatomic molecules and solids, **Phys. Rev. B** , v. 5, p. 844-853, 1972.

SUNDARAM, K. B.; BHAGFAVAT, G. K. Optical absorption studies in tin oxide films, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 14, p. 921-5, 1981.

SVANE, A.; ANTONCIK, E. The property and structure of tin oxide thin film, **J Phys Chem. Solids**, v. 48, p. 171-176, 1987.

ZUFFO, J. A. **Dispositivos Eletrônicos: Física de Modelamento**, São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1976.

SZE, S. M. **Semiconductor Devices, Physics & Technology**, second edition, New York, John Wiley & Sons, 1985.

TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; ROGER, J.A. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method, **Thin Solid Films**, v. 295, p. 95-100, 1997.

THEMLIN, J. M.; SPORKEN, R.; DARVILLE, J.; CAUDANO, Resonant-photoemission study of SnO₂: Cationic origin of the defect band-gap states, **Phys. Review B**, v. 42, n. 18, p. 914-925, 1990.

YADAV, J.; PATIL, R. B.; PURI, R. K.; PURI, V. Studies on undoped SnO₂ films prepared by chemical reactive evaporation method, **Materials Science and Engineering B**, v. 139, p. 69- 73, 2007.

YAMAGUCHI, Y.; TABATA, K.; YASHIMA, T. First- Principles calculations on the surface electronic and reactive properties of M/SnO₂ (M= Ge, Mn) (110), **Journal of Molecular Structure**, v. 714, p. 221-233, 2005.

YANES, A. C.; CASTILLO, J. D.; TORRES, M.; PERAZA, J.; Nanocrystal-size selective spectroscopy in $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ semiconductor quantum dots, **Appl. Phys. Letters**, v.85, n. 12, p. 2342-2345, 2004.

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A. Optical absorption rule on the *bandgap* transition of tin dioxide films. In: ANAIS DO 13th BWSP- Brazillian Workshop on Semiconductor Physics 142, 2006, São Paulo- SP, resumo publicado no *Anais...*São Paulo, 2007.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A. Optical absorption rule on the *bandgap* transition of tin dioxide films., trabalho apresentado no WORKSHOP & SCHOOL ON MATERIAL SCIENCE , 2007, Bauru- SP.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo, **Cerâmica** (artigo aceito para publicação)