

## EFEITOS DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE SnO<sub>2</sub> OBTIDOS VIA SOL-GEL

J.L.B. Maciel Jr.<sup>1,2</sup>; L.V.A. Scalvi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> UNESP, Departamento de Física, C.P. 473, 17033-360, Bauru, SP

<sup>2</sup> UNESP, Departamento Química, C.P. 473, 17033-36, Bauru, SP

Recebido: 25 de julho, 2006; Revisado: 04 de novembro, 2006

Palavras-chaves: dióxido de estanho, antimônio, condutividade, sol-gel

### RESUMO

Filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados acima do limite de saturação, com 12% de Sb, foram depositados pelo processo de molhamento via sol-gel. A suspensão coloidal foi concentrada a partir da eliminação de 70% do volume inicial, através de evaporação do solvente, e a temperatura da suspensão foi controlada, durante a deposição, no intervalo de 0 a 50°C. Temperaturas mais altas levam a menor transmitância óptica na região do infravermelho (3-4,8µm) o que pode significar uma maior concentração de elétrons livres. Um cristalito maior é também verificado nas temperaturas de deposição mais altas, o qual é estimado a partir do alargamento de linhas no espectro de difração de raios-X. Esses resultados estão em acordo com a maior condutividade elétrica, observada para esses filmes.

### ABSTRACT

SnO<sub>2</sub> thin films doped above the saturation limit, with 12% of Sb, were deposited by sol-gel dip-coating technique. Starting colloidal suspension was concentrated through elimination of 70% of initial volume by solvent evaporation, and the suspension temperature was controlled in the range 0-50°C during deposition process. Higher deposition temperatures lead to lower optical transmittance in the infrared (3-4.8 µm) which may be related to a higher free carrier concentration. A larger crystallite size is also estimated for higher deposition temperature, which is evaluated from X-ray diffraction lines broadening. These results are in good agreement with a higher electrical conductivity, observed for these films.

### 1. INTRODUÇÃO

Filmes de dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) têm interesse tecnológico crescente devido às inúmeras possibilidades de aplicações, por exemplo, em sensores de gás e dispositivos optoeletrônicos<sup>[1-3]</sup>. A dopagem do tipo n pode aumentar a condutividade do material, o que, em combinação com a propriedade de alta transparência, cerca de 90% no ultravioleta-visível<sup>[4]</sup>, permite a utilização deste material na forma de eletrodos transparentes. Assim, técnicas que

melhoram o transporte elétrico neste material bem como sua modulação e controle são altamente atraentes.

Um filme fino de dióxido de estanho, depositado via sol-gel, pode ser visto como uma combinação policristalina de cristalitos de dimensões nanoscópicas, cada um tendo a estrutura do tipo rutilo, do grupo espacial P4<sub>2</sub>/mm<sup>[5]</sup>, a mesma do mineral cassiterita. SnO<sub>2</sub> não dopado é um semicondutor do tipo n, principalmente devido a vacâncias de oxigênio. As propriedades elétricas deste composto podem ser alteradas pela introdução de dopantes tais como Sb<sup>5+</sup> e pelo monitoramento de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície e contorno de grão<sup>[6]</sup>. Embora a dopagem com Sb<sup>5+</sup> seja um processo eficiente, este procedimento é limitado pela saturação, o que acontece em torno de 10% de Sb<sup>[7]</sup>. Além disso, antimônio apresenta variação do estado de oxidação na matriz SnO<sub>2</sub> (Sb<sup>5+</sup> e/ou Sb<sup>3+</sup>), o que pode afetar diretamente a condutividade elétrica. Muitos aspectos podem influenciar o estado de oxidação de Sb, entre eles a natureza do precursor, as técnicas de preparação da solução e o tempo / temperatura durante a deposição do filme. Se o íon Sb<sup>5+</sup> entra na rede em substituição a Sn<sup>4+</sup>, ele deve agir como um doador na matriz de SnO<sub>2</sub>. Comparando o raio iônico de Sb<sup>5+</sup> (r=0.60Å) com Sb<sup>3+</sup> (r=0.76Å)<sup>[8,9]</sup>, conclui-se facilmente que a incorporação de Sb<sup>5+</sup> é termodinamicamente mais favorável. Então deve-se promover condições para que a dopagem com Sb<sup>5+</sup> torne-se disponível nos sítios substitucionais.

Visando melhorar a qualidade do transporte elétrico em filmes finos de SnO<sub>2</sub>, propusemos recentemente<sup>[10]</sup>, um procedimento para aumentar a viscosidade da solução precursora, resultando em filmes com maior transmissão óptica e maior condutividade elétrica, com menor número de camadas depositadas pela técnica de molhamento via sol-gel. O objetivo do presente trabalho é analisar a influência da temperatura da solução precursora nas propriedades de transporte de filmes finos de dióxido de estanho. Assim apresentamos resultados da investigação da dependência da temperatura da solução precursora sobre as propriedades de filmes de SnO<sub>2</sub> altamente dopados, com 12% de Sb, ou seja, acima do limite de saturação. Estes filmes são depositados pela técnica de molhamento via sol-gel e pelo procedimento do aumento de viscosidade da solução.

\* scalvi@fc.unesp.br

## 2. EXPERIMENTAL

Os filmes de dióxido de estanho foram depositados pela técnica de molhamento (*dip-coating*) via sol-gel, sobre substratos de vidro previamente limpos. A suspensão coloidal de  $\text{SnO}_2:12\%\text{Sb}$  foi produzida a partir da diluição de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em água destilada, formando uma solução de concentração 0,2 mol/L. Em seguida, a solução do dopante foi elaborada a partir da diluição de trifluoreto de antimônio ( $\text{SbF}_3$ ) em etanol. As duas soluções foram misturadas, e sob agitação magnética adicionou-se hidróxido de amônia concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) até que o pH da mistura atingisse 11. Obtivemos assim uma dispersão que foi colocada em membranas semipermeáveis de celulose, para o processo de diálise em um sistema com água destilada, para eliminação dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Ao final do processo de diálise (aproximadamente 10 dias), a suspensão formada estava com o pH neutro e estável. Essa solução foi concentrada eliminando-se 70 % (em volume) do solvente. Em seguida, foram produzidos filmes depositados a partir da solução nas temperaturas de 0, 5, 10, 25, 35 e 50°C a uma velocidade de puxamento de 10 cm/min, utilizando-se um elevador acionado por um motor (bomba de seringa) da marca MICROQUÍMICA, modelo MQBSG 1/302. O controle de temperatura da suspensão foi feito em um banho ultratermostatizador da marca MARCONI e modelo BTC-9090. Entre cada camada depositada, os filmes foram secados em ar por 20 minutos e então levados a uma estufa a 400°C por 10 minutos. Ao final dos depósitos as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de 550°C por 60 minutos, em ar. Um diagrama esquemático do processo de deposição dos filmes finos é mostrado na figura 1.

A caracterização óptica dos filmes foi realizada com o uso de um espectrofotômetro Nicolet na região do infravermelho (1,5-10  $\mu\text{m}$ ). Para a caracterização elétrica, foram realizadas medidas da resistência do filme em função da temperatura (25-300 K) com um eletrômetro Keithley e um criostato com circuito fechado de He (APD Cryogenics), operando sob uma pressão da ordem de  $1 \times 10^{-5}$  Torr. Um controlador da Lake Shore controla a temperatura da amostra com 0,05° de precisão. A evaporação dos contatos elétricos de Sn foi feita numa evaporadora EDWARDS auto 306 com pressão de  $2 \times 10^{-4}$  Torr, usando cadinho de molibdênio. Na deposição dos contatos, as amostras de filmes finos foram colocadas na evaporadora próximas entre si para garantir uma deposição homogênea em todas as amostras. Após a deposição de Sn metálico, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de 200°C por 30 minutos.

Para medidas de difração de raios X (DRX) foi usado um difratômetro Rigaku acoplado com um alvo de Cu operando em 40 kV e 20 mA de corrente. A taxa de varredura foi de 1 grau por minuto com um passo de 0,02 graus.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra o espectro de DRX para diversos filmes finos de  $\text{SnO}_2:12\%\text{Sb}$  depositados com a suspensão de partida em diferentes temperaturas. A posição dos picos identificados assegura que os cristalitos presentes nos filmes

possuem a estrutura do  $\text{SnO}_2$  – cassiterita<sup>[11]</sup>. O aparecimento de maior número de picos, com melhor definição dos espectros, ocorre para temperaturas mais baixas, exceção feita para a amostra depositada a 10°C. Para a temperatura mais alta, 50°C, o pico correspondente a direção (301) já não é mais visível. Na tabela I estão as dimensões dos cristalitos avaliadas pela equação de Scherrer<sup>[12]</sup>. De modo geral ocorre um aumento do tamanho médio do cristalito com o aumento de temperatura. No entanto deve-se salientar que a avaliação do tamanho do cristalito para o filme depositado a 50°C foi baseada apenas nas direções (110) e (101) devido à dificuldade e imprecisão de se fazer isso nas outras direções. Podemos dizer que o aumento de temperatura propiciou que as moléculas formassem aglomerados moleculares mais estáveis, sendo depositadas com volumes maiores e formando uma rede cristalina com maior organização sobre o substrato. De modo geral, em uma análise a olho nu, os filmes obtiveram uma coloração azulada, o que se tornou mais acentuado conforme a temperatura de deposição aumentava. Isso deve estar relacionado a alta concentração de íons  $\text{Sb}^{5+}$  incorporados na matriz de  $\text{SnO}_2$ <sup>[13]</sup>. Recentemente concluímos que o tratamento térmico a 550°C promove praticamente a total oxidação dos átomos de Sb localizados na rede. Ainda que estejamos acima do limite de saturação, a coloração azulada indica que os átomos de Sb estão em sua maior parte no estado de oxidação  $\text{Sb}^{5+}$ , ainda que boa parcela desses íons fique localizada no contorno de grão, devido à alta concentração. Conforme será discutido a seguir, os resultados confirmam essa hipótese.

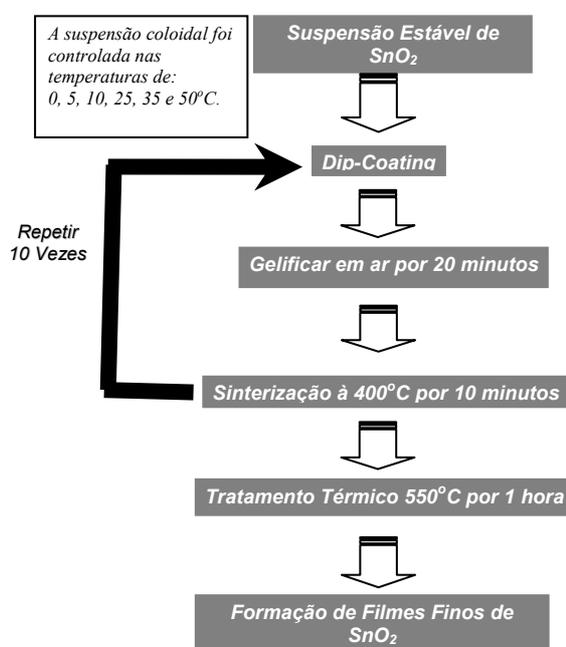


Figura 1 – Diagrama esquemático do processo de deposição dos filmes finos pela técnica de molhamento via sol-gel.

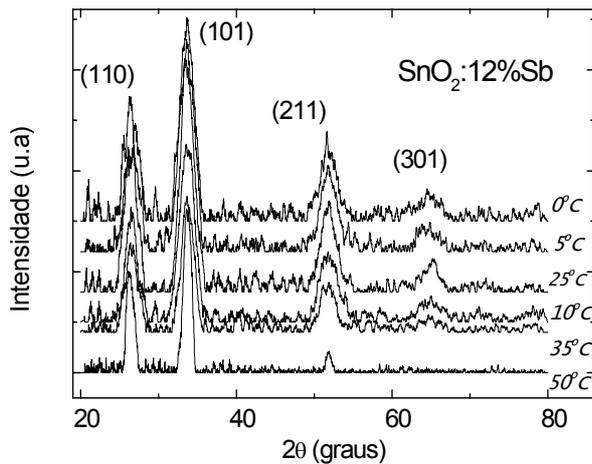


Figura 2 – Difratomogramas de raios-X (DRX) dos filmes finos de SnO<sub>2</sub> depositados em diferentes temperaturas da suspensão.

Tabela I – Tamanho do cristalito avaliado na largura à meia altura dos picos de DRX

Temperatura Deposição (°C)	Tamanho do Cristalito (nm)				
	(110)	(101)	(211)	(301)	Média
0	3,54	4,03	4,50	2,78	3,71
5	3,67	3,61	3,74	4,48	3,87
10	4,97	3,74	3,09	3,54	3,83
25	4,30	4,15	3,94	3,71	4,02
35	4,97	4,37	3,87	2,78	3,99
50	6,47	6,58	----	----	6,53

A estabilidade obtida pelos aglomerados moleculares na suspensão sol-gel de partida e na deposição dos filmes finos contribuiu para a formação de uma rede cristalina bem organizada, pelo menos de curto alcance. Além disso, favoreceu o crescimento dos cristais nas direções cristalográficas (110) e (101), e a diminuição nas direções (211) e (301), o que pode ser verificado na tabela I. Isso significa que a medida que a temperatura de deposição aumenta, os cristalitos se tornam mais alongados.

A figura 3 fornece a relação corrente-voltagem para filmes depositados em diferentes temperaturas da solução. O detalhe da figura 3 mostra a estimativa da condutividade desses filmes avaliados a partir dos dados de corrente-voltagem, dimensões do canal de condução do filme<sup>[14]</sup> e distância entre contatos. A espessura do filme foi medida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em trabalho anterior<sup>[12]</sup> e é cerca de 300 nm. Ainda que ocorra um aumento da condutividade com a temperatura de deposição, ela ainda é baixa. As medidas apresentadas na figura 3 foram feitas sob condições ambiente de pressão e temperatura. O aumento na temperatura de deposição claramente leva à maior condutividade.

Na figura 4 é apresentada a curva de resistividade em função da temperatura para duas amostras: um filme depositado à temperatura ambiente (25°C) e outro a 50°C. Neste

experimento a amostra é levada até cerca de 25K dentro do criostato e então a resistência é avaliada com o aumento da temperatura. O detalhe da figura 4 mostra o gráfico de Arrhenius desses dados, de onde foi estimada a energia de ativação do nível ionizado na região de temperatura mais alta, dando 39,4 meV para o filme depositado à temperatura ambiente e 29,2 meV para o filme crescido a 50°C. O aumento da temperatura da solução na deposição claramente diminui a resistividade do filme. É importante mencionar que a resistividade é menor que aquela obtida na figura 3, devido à diminuição da pressão parcial de oxigênio na câmara de medida, pois os resultados da figura 4 são obtidos sob vácuo, com pressão da ordem de 10<sup>-5</sup> Torr, conforme já mencionado. Os valores de energia de ativação são típicos de níveis de energia de Sb na matriz<sup>[15]</sup> e o menor valor para o filme depositado a 50°C sugere um aumento da concentração de elétrons livres, o que deslocaria o nível de Fermi para mais próximo da banda de condução, dando portanto, um menor valor para a energia de ativação obtida do gráfico de Arrhenius.

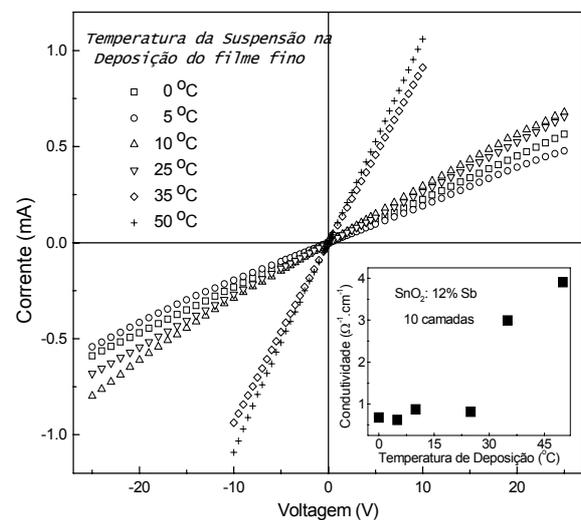
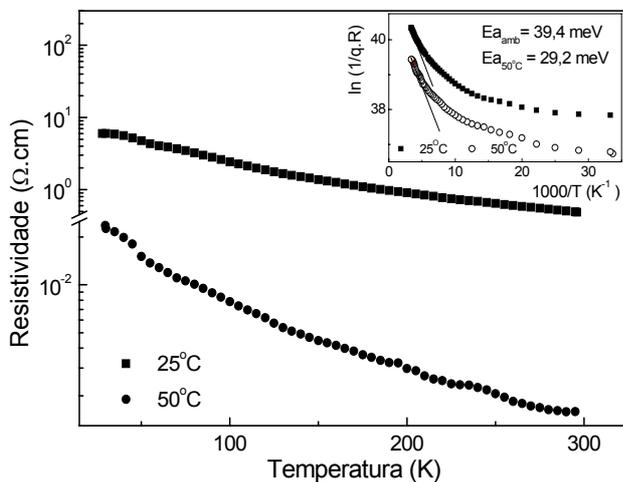


Figura 3 - Corrente-voltagem para filmes finos de SnO<sub>2</sub>:12%Sb, depositados em diversas temperaturas. Detalhe – condutividade em função da temperatura de deposição.

A figura 5 mostra o espectro de transmitância no infravermelho para filmes finos depositados de acordo com diferentes temperaturas da suspensão. A transmitância é significativamente mais baixa para filmes depositados em temperaturas mais altas. Considerando-se que não há alteração significativa na espessura dos filmes, na região do infravermelho, a teoria clássica de Drude pode ser aplicada, desde que a concentração de elétrons livres seja alta o suficiente. Neste caso a reflexão no infravermelho aumenta com a concentração de Sb. O comprimento de onda referente à frequência de plasma ( $\lambda_p$ ) é função da constante dielétrica<sup>[16,17]</sup>. Se a constante dielétrica é real e negativa isso implica que para  $\lambda > \lambda_p$  as soluções da função de onda decaem exponencialmente e nenhuma radiação pode se propagar através do filme. Então uma alta reflexão é esperada. Se a constante dielétrica é positiva, ou seja, para  $\lambda$

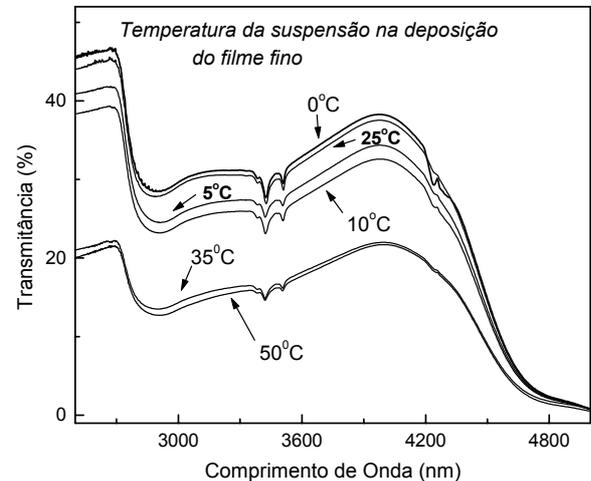
$< \lambda_p$ , então as soluções são oscilatórias e a radiação pode se propagar. A grande variação na transmitância observada na figura 5 indica que os elétrons livres estão induzindo uma alta refletância e que portanto, sua concentração é alta<sup>[16]</sup>. Recentemente estimamos a concentração de elétrons livres em filmes com 9%Sb como sendo da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[12]</sup>.



**Figura 4 – Resistividade em função da temperatura para filmes finos de SnO<sub>2</sub>:12%Sb depositados em duas temperaturas diferentes. Detalhe - Curva de Arrhenius para obtenção da energia de ativação**

A diminuição da transmitância com a temperatura de deposição, conforme observado na figura 5, indica um aumento no número de elétrons livres com a temperatura de deposição do filme. Como os filmes têm pequeno tamanho de cristalito, conforme já discutido, a resistividade é um tanto alta devido ao espalhamento no contorno de grão. Em outras palavras, existe um grande número de cristalitos concomitante com barreiras de potencial no contorno de grão o que está relacionado a um alto espalhamento no contorno de grão<sup>[18]</sup>. Portanto, ainda que a concentração de elétrons livres seja alta, a mobilidade eletrônica é anormalmente baixa e é responsável pela baixa condutividade observada nestes filmes (ver figura 3). A amostra depositada em 50°C, foi a que também apresentou uma menor transmitância na região do visível (não mostrado). É importante mencionar um aspecto relacionado ao procedimento que pode também ter contribuído para isso: durante o processo de deposição das camadas, o sol-gel perde solvente constantemente devido à alta temperatura, o que pode alterar a viscosidade da solução, contribuindo para aumentar ligeiramente a espessura do filme<sup>[10]</sup>. O fato do limite de saturação na dopagem com Sb ter sido ultrapassado não altera significativamente o transporte elétrico nesses filmes quando comparados com dopagens levemente inferiores ao limite de saturação<sup>[12]</sup>. O excesso de dopante deve se alojar no contorno de grão contribuindo para o espalhamento. No entanto, como tanto o número de grãos quanto a concentração de elétrons livres é alta, o pequeno aumento na largura da região de depleção e da barreira de potencial, causados pelo aumento de dopagem na

região do contorno de grão, não contribuem de modo decisivo para o transporte elétrico. Nas proximidades do limite de saturação (acima ou abaixo) mobilidade já é muito baixa e a concentração de elétrons livres muito alta, independente da dopagem.



**Figura 5 – Transmitância no infravermelho para filmes finos de SnO<sub>2</sub>:12%Sb, depositados em diferentes temperaturas de deposição.**

#### 4. CONCLUSÃO

Depositamos filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados acima do limite de saturação, com 12% de Sb, pelo processo de molhamento via sol-gel. Durante o processo de deposição dos filmes a temperatura da suspensão foi controlada em valores fixos no intervalo de 0-50°C. Esta mudança no processo padrão (temperatura ambiente), leva a diferentes características ópticas e elétricas dos filmes finos, as quais estão relacionadas aos processos de transporte elétrico no material resultante. Apesar do limite de saturação ter sido ultrapassado, a condutividade dos filmes é razoável, principalmente quando a amostra é mantida sob vácuo. Filmes depositados a temperaturas mais altas levam, de modo geral, a uma menor transmitância óptica na região do infravermelho (3-4,8μm). Considerando-se que os filmes tenham mesma espessura, a menor transmitância implica numa maior concentração de elétrons livres, quando a teoria de Drude é levada em consideração. A estimativa do tamanho do cristalito, a partir do alargamento de linhas no espectro de difração de Raios-X, revela um maior tamanho de cristalito para temperaturas de deposição mais altas. Esses dois resultados estão em acordo com a maior condutividade elétrica, observada para os filmes depositados a temperaturas mais altas, pois tem-se maior concentração de elétrons livres, bem como aumento da mobilidade devido ao menor espalhamento de elétrons no contorno de grão. Acreditamos que esses resultados levarão a novos trabalhos onde poderemos controlar a concentração de dopantes e a temperatura da solução, levando a filmes altamente

condutivos e a uma nova perspectiva para a confecção de eletrodos transparentes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer as Profas. Ligia O. Ruggiero e Margarida J. Saeki pelo uso do equipamento, e Evandro A. Morais e Leandro P. Ravaro por toda ajuda e importantes discussões. Agradecem também as agências CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. PARK, S.S.; MACKENZIE, J.D., *Thin Solid Films* 258 (1995) 268.
2. GOPEL, W.; SHIERBAUN, K.D., *Sensors and Actuators B* 26 (1995) 1.
3. YU, B.; ZHU, C.; GAN, F., *Opt. Mat.* 7 (1997) 15.
4. DIEN, E.; LAURENT, J.M.; SMITH, A., *J. European Ceramic Soc.* 19 (1995) 787.
5. GRZETA, B; TKALCEC, E.; GOEBERT, C.; TAKEDA, M.; TAKAHASHI, M.; NOMURA, K.; JAKSIC, M., *J. of Phys. and Chem.* 63 (2002) 765.
6. KOLOLUOMA, T. ; RANTALA, J.T., *Electr. Lett.* 36 (2000) 172.
7. NUTZ, T.; HAASE, M., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8430.
8. YAMAZONE, N.; FUCHIGAMI, J.; KISHIKAWA, M., *Surf. Scie.* 86 (1979) 335.
9. LIM, T.Y.; KIM, C. Y.; B.S. KIM, B.S.; SHIM K.B.; and AUH, K.H., *J. Sol-Gel Scie. Technol.* 31 (2004) 263.
10. RAVARO, L.P.; SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; MORAIS, E.A.; PEREIRA, T.J. *Influência do aumento da viscosidade nas propriedades de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:Er, obtidos via sol-gel*, Anais 49º. Congr. Bras. de Cerâmica (CD-ROM), São Pedro SP 2005, p. 1-11
11. JCPDS-*International Centre For Diffraction Data*, (2003)
12. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; MORAIS, E.A.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H., *Materials Research* 6 (2003) 451.
13. TERRIER C.; CHATELLON J.P.; ROGER, J.A.; *Thin Solid Films* 295 (1997) 95.
14. MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A.; RIBEIRO, S.J.L.; GERALDO, V., *Phys. Stat. Solidi A* 202 (2005) 301.
15. FONSTAD, C.G.; REDIKER, R.H., *J. Appl. Phys.* 42, (1971) 2911.
16. SANTHI, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A.; CHOPRA, K.L. *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 6243.
17. ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D. *Solid State Physics*, CBS Publishing, Philadelphia, p. 18, 1976
18. MESSIAS, F.R.; VEGA, B.A.V., SCALVI, L.V.A.; SIU LI, M.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H., *J. Non-Crystalline Solids* 247 (1999) 171.