

Este Exemplo corresponde a redação final  
da Tese defendida pela aluna e  
aprovado pela Comissão Julgadora.

7/07/85  
Antônio

"ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS, ELÉTRICAS  
E ESTRUTURAIS DE FILMES VAPORIZADOS DE  
 $\text{SnO}_2:\text{F}$ "

Márcia Carvalho de Abreu Fantini

Orientador: Profa. Dra. Iris C.L. de Torriani

Tese apresentada no Instituto de  
Física "Gleb Wataghin" da Univer  
sidade Estadual de Campinas, pa  
ra a obtenção do título de  
Doutor em Ciências.

Junho de 1985

*A minha família*

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Iris C.L. de Torriani pela orientação e amizade.

Ao Prof. Stephenson Caticha Ellis pela análise do trabalho, como também pela cessão das facilidades do Laboratório de Cristalografia.

Ao Prof. Ivan E. Chambouleyron pelas indispensáveis sugestões, bem como pela concessão do Laboratório de Conversão Fotovoltáica para a confecção das amostras utilizadas na tese.

Aos Profs. Jorge Ivan Cisneros e René Brenzikofer pela ajuda na interpretação das propriedades óticas das amostras.

Ao Prof. César Constantino pela confecção de parte das amostras contidas na tese.

Ao Prof. Richard Landers pela análise das amostras por espectroscopia Auger e ao Prof. Mário B. de Moraes.

À Profa. Sandra G.C. de Castro pela análise das amostras por espectroscopia ESCA.

Ao Prof. Eduardo A. Farah pela análise das amostras por espectroscopia SIMS.

À Profa. Zoraide P. Argüello pela utilização do microscópio ótico.

Ao Prof. Mauro M.G. de Carvalho e ao Maurício Ceolin pela concessão do laboratório e ajuda nas medidas de efeito Hall.

Ao Celso pela análise das amostras por microscopia eletrônica de varredura.

À Márcia e ao Cláudio pelos contatos feitos nas amostras para as medidas de efeito Hall.

À Cássia e Vera pelas medidas espectrofotométricas.

Aos técnicos Piacenti e Maria Izabel e ao colega Paulo Ventura dos Santos do Laboratório de Conversão Fotovoltáica pelo auxílio prestado.

Aos técnicos de laboratório de Cristalografia Ana Carolina, Evaristo, José Alfredo, D. Lelé, Luis Antonio, Silvano e Rangel pelos mais diversos serviços prestados, como também à D. Júlia, D. Tereza e D. Vilma pela constante colaboração.

Aos professores do Laboratório de Cristalografia pela convivência agradável.

Aos amigos Francisco das Chagas Marques, Christina Franco de Souza, Lucila Chebel Labaki e Carlson Pires de Toledo pela ajuda no trabalho experimental e pelas indispensáveis discussões.

Ao Guilherme, Charles e Vasco pelos desenhos e ao Marcos pelo xerox e à Gráfica pela encadernação da tese.

As funcionárias da creche do Instituto de Física que souberam tornar mais agradável a minha convivência com a Leila.

À Ana Toma e Loritilde pela dedicação e competência na datilografia da tese.

À turma da hora do almoço pela terapia diária e gratuita.

Ao CNPq e Instituto de Física "Gleb Wataghin" pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Filmes finos de dióxido de estanho dopado com flúor foram produzidos pelo método convencional de vaporização sobre substrato de vidro Corning 7059. As propriedades óticas e elétricas dos filmes foram determinadas como função da temperatura de substrato (200-450°C) e da concentração de dopante na solução básica de vaporização. A transmitância no visível e infravermelho próximo, como também a resistividade elétrica dos filmes decresceu com o aumento da concentração do flúor. As melhores propriedades eletro-ólicas (transmitância média de 75% e resistividade elétrica de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) foram obtidas para  $250^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 350^{\circ}\text{C}$  e concentrações de flúor na solução de vaporização em torno de 2 at.% F : Sn. A textura superficial dos filmes foi investigada por microscopia ótica e eletrônica de varredura. A concentração de flúor nas amostras foi investigada por SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy) and ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). A análise por difratometria de raios X mostrou que os filmes depositados com  $T_s > 250^{\circ}\text{C}$  são policristalinos. Observou-se uma mudança sistemática das linhas de difração de raios X como função da concentração de flúor. Foram realizados cálculos teóricos dos fatores de estrutura associados à rede do  $\text{SnO}_2$  introduzindo-se átomos de flúor em posições substitucionais e intersticiais. A presença do dopante não intencional Cl foi também investigada e seu papel nos filmes de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  sugerido.

## ABSTRACT

Thin films of tin dioxide doped with fluorine were produced by the conventional spraying method using 7059 Corning Glass substrates. The electrical and optical properties of these films were determined as a function of the substrate temperature (200 - 450°C) and dopant concentration in the basic spraying solution. The visible and near infrared transmittance, as well as the electrical resistivity of the films decreased with the increase in fluorine concentration. The best electro-optical properties (an average transmittance of 75 % and an electrical resistivity of  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) were achieved for  $250^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 350^{\circ}\text{C}$  and fluorine concentration in the spraying solution of around 2 at.% F:Sn. The films surface texture was investigated by scanning electron microscopy and optical microscopy. Fluorine content of the samples was investigated by SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy) and ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). The x-ray diffractometric analyses showed that the films deposited at  $T_s > 250^{\circ}\text{C}$  are polycrystalline. A systematic change in the intensity of the diffraction lines as a function of the fluorine content was observed. Theoretical calculations of the structure factors associated to the  $\text{SnO}_2$  lattice introducing fluorine atoms in substitutional and interstitial positions were performed. The presence of the non intentional dopant Cl was also investigated and its role in  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  films suggested.

## ÍNDICE

CAPÍTULO	1	- INTRODUÇÃO .....	1
	1.1	- Introdução .....	1
CAPÍTULO	2	- ÓXIDOS SEMICONDUTORES TRANSPARENTES .	4
	2.1	- Introdução .....	4
	2.2	- Métodos de obtenção .....	6
	2.2.1	- Vaporização .....	7
	2.2.2	- Deposição química de vapor (CVD) ....	8
	2.2.3	- Evaporação .....	11
	2.2.4	- Pulverização .....	12
	2.2.5	- Outros métodos .....	17
	2.3	- Propriedades óticas .....	18
	2.3.1	- Absorção .....	18
	2.3.2	- Reflexão, refração e interferência ..	20
	2.3.3	- Camadas anti-refletoras .....	23
	2.3.4	- Espalhamento e morfologia da superfí- cie .....	25
	2.4	- Propriedades elétricas .....	27
	2.4.1	- Mecanismos de condução .....	28
	2.4.2	- A influência do substrato sobre as propriedades elétricas de filmes de óxidos semicondutores .....	31
	2.5	- Dióxido de estanho .....	32
	2.6	- Dióxido de estanho dopado .....	36
	2.7	- Dióxido de estanho dopado com flúor .	43
	2.8	- Síntese da revisão bibliográfica ....	63

CAPÍTULO	3	- PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOS- TRAS .....	66
	3.1	- Introdução .....	66
	3.2	- Processo de vaporização .....	67
	3.3	- Preparação de amostra .....	70
	3.3.1	- Preparação de amostras de SnO <sub>2</sub> , sem dopar, sobre diferentes substratos ..	70
	3.2.2	- Preparação das amostras de SnO <sub>2</sub> :F ...	73
	3.4	- Medidas espectrofotométricas .....	75
	3.5	- Medidas de resistividade .....	76
	3.6	- Medidas de efeito Hall .....	77
	3.7	- Microscopia eletrônica de reflexão...	82
	3.8	- Microscopia ótica .....	83
	3.9	- Espectroscopia Auger .....	83
	3.10	- Espectroscopia ESCA .....	84
	3.11	- Espectroscopia SIMS .....	85
	3.12	- Difração de raios X .....	86
CAPÍTULO	4	- RESULTADOS .....	96
	4.1	- Introdução .....	96
	4.2	- Propriedades óticas dos filmes .....	96
	4.2.1	- Medidas de transmitância .....	97
	4.2.2	- Medidas de refletância .....	105
	4.2.3	- Cálculo da espessura dos filmes, índi- ce de refração e coeficiente de ex- tinção .....	108
	4.3	- Propriedades elétricas dos filmes de SnO <sub>2</sub> :F .....	130
	4.4	- Propriedades de transporte dos fil- mes de SnO <sub>2</sub> :F .....	133



4.5	- Análise morfológica da superfície dos filmes .....	149
4.6	- Determinação da composição química dos filmes por espectroscopia de elétrons e de massa .....	153
4.6.1	- Espectroscopia Auger .....	154
4.6.2	- Espectroscopia ESCA .....	161
4.6.3	- Espectroscopia SIMS .....	161
4.7	- Determinação das propriedades químicas e estruturais dos filmes por difração de raios X .....	171
4.7.1	- A influência do substrato e da temperatura de deposição na cristalinidade dos filmes de SnO <sub>2</sub> .....	172
4.7.2	- A influência do flúor nas propriedades estruturais dos filmes de SnO <sub>2</sub> :F .....	194
4.8	- Fator de mérito .....	243
CAPÍTULO 5	- ESTUDO TEÓRICO DAS INTENSIDADES DIFRATADAS .....	246
5.1	- Introdução .....	246
5.2	- Cálculo das intensidades difratadas .....	247
5.2.1	- Fator de estrutura .....	248
5.3	- Cálculo dos fatores de estrutura do SnO <sub>2</sub> :F .....	249
5.4	- Cálculo dos parâmetros de rede ....	266
5.5	- Cálculo da desconvolução dos perfis de linha .....	269
5.6	- Cálculo do alargamento das linhas de difração .....	275
CAPÍTULO 6	- CONCLUSÕES .....	299

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - Introdução

A existência simultânea de condutividade elétrica e transparência ótica em alguns materiais, como filmes finos metálicos e filmes de óxidos semicondutores, é conhecida, pesquisada e utilizada desde os primeiros anos deste século.

A diversidade de aplicações práticas nas quais se requer propriedades de transparência associadas a propriedades condutoras contribuiu para que os materiais com tais características fossem extensiva e gradativamente estudados no decorrer dos tempos. Em particular, o surgimento de filmes finos de óxidos semicondutores transparentes, que podiam ser obtidos pelas mais variadas técnicas de deposição com boas propriedades de aderência e estabilidade química sobre uma extensa gama de substratos, deu origem a um impulso nesta área de pesquisa.

O dióxido de estanho foi o primeiro condutor transparente comercializado. A extensa literatura, incluindo revisões bibliográficas, trata principalmente das propriedades óticas e elétricas deste material. Suas propriedades estruturais, no que diz respeito à natureza da orientação cristalina como função de parâmetros tais como o tipo de substrato, a temperatura de deposição e a inserção de dopante foram pouco investigadas e carecem de consistência.

O objetivo deste trabalho foi a obtenção em laborao

tório e análise das propriedades óticas, elétricas e estruturais de filmes finos de dióxido de estanho dopados com flúor, obtidos por vaporização de uma solução alcoólica de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{F}$ . Os filmes assim produzidos serviram para o estudo da correlação entre as propriedades óticas e elétricas e as propriedades estruturais, tendo como base os resultados de medidas de difração de raios X.

Nesta dissertação os assuntos estarão assim divididos:

Capítulo 2 - Definição das propriedades óticas e elétricas relevantes na caracterização das amostras.

- Revisão bibliográfica sobre as técnicas de deposição até o momento desenvolvidas para a fabricação de filmes de óxidos semicondutores transparentes, com enfoque no  $\text{SnO}_2$  puro e dopado.

Capítulo 3 - Preparação e caracterização das amostras.

Capítulo 4 - Resultados obtidos por diferentes métodos de análise.

Capítulo 5 - Tratamento teórico dos resultados obtidos das medidas de difração de raios X através dos cálculos dos fatores de estrutura do  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , dos perfis de linha desconvolucionados e dos parâmetros de rede.

Capítulo 6 - Conclusões sobre o trabalho realizado.

Finalmente, no Apêndice A apresentaremos o método de limpeza dos substratos de vidro comercial utilizados como substratos de alguns filmes. No Apêndice B mostraremos os

resultados das medidas de espessura e resistividade de filmes de  $\text{SnO}_2$  não intencionalmente dopados crescidos sobre vidro comercial, vidro Corning 7059 e Si amorfo. No Apêndice C listamos os espaçamentos interplanares do Sn e seus óxidos  $\text{Sn}_x\text{O}_y$  fornecidos pela JCPDS ("Joint Committee of Powder Diffraction Standards"). No Apêndice D apresentamos o programa de computador utilizado para o cálculo dos fatores de estrutura. No Apêndice E fornecemos uma saída típica do programa de computador apresentado no Apêndice D, para o caso do  $\text{SnO}_2$  puro. No Apêndice F apresentamos o programa de computador utilizado nos cálculos da desconvolução dos perfis de linha pelo método de Stokes. No Apêndice G apresentamos os perfis de linha medidos das reflexões 200 e 400 da amostra de  $\text{SnO}_2$  padrão. No Apêndice H apresentamos os resultados das intensidades desconvolucionadas da reflexão 200 das amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  analisadas. No Apêndice I apresentamos os valores das intensidades desconvolucionadas da reflexão 400 das amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  analisadas. No Apêndice J apresentamos as relações entre os fatores de estrutura obtidas experimentalmente para uma série de amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ .

## CAPÍTULO 2

## ÓXIDOS SEMICONDUTORES TRANSPARENTES

2.1 - Introdução

Deriva-se da teoria eletromagnética clássica que a existência de um material com uma perfeita condutividade elétrica associada a uma total transparência representa uma contradição, porque dentre outras perdas menos relevantes a onda eletromagnética incidente é dissipada por efeito Joule <sup>(1)</sup>.

Segundo VOSSEN <sup>(2)</sup> a primeira referência documentada da obtenção de um filme fino transparente à luz visível e ao mesmo tempo condutor elétrico data de 1907. Tais propriedades foram observadas por Bädeker em filmes de CdO preparados por oxidação térmica de filmes de Cd crescidos por pulverização catódica (*sputtering*). O assunto permaneceu como uma curiosidade científica até os anos 40, quando novas necessidades tecnológicas foram geradas pela indústria e cresceu o interesse científico por materiais transparentes e condutores.

Para fins de aplicação, a primeira utilização deste tipo de material foi como elemento aquecedor de vidros, a fim de se evitar embaçamento <sup>(3)</sup>. Desde então, além da utilização destes filmes como aquecedores transparentes, inúmeras outras aplicações foram gradativamente descobertas, aprimorando-se a qualidade dos filmes produzidos à medida que aplicações mais sofisticadas apareciam. Por exemplo, são utilizados condutores transparentes em <sup>(2)</sup>: (a) dispositivos eletrônicos, como mostradores de cristal líquido e tubos de imagem (*vidicon*), (b) eletrodos transparentes para estudos ele-

troquímicos, (c) refletores de infravermelho (coletor solar plano), (d) coberturas anti-estáticas, (e) coberturas protetoras para garrafas de vidro, (f) resistores de filmes finos, (g) termômetros de baixa temperatura, (h) camada antirefletora de células solares, (i) camada ativa de dispositivos se micondutores e (j) porta em transistores de efeito de campo.

Existem duas grandes classes de materiais transparentes e condutores : (1) os filmes finos metálicos ( $< 50 \text{ \AA}$ ) e (2) os filmes de óxidos semicondutores. Os mecanismos de condução nestas duas classes de materiais são bastante diferentes. Além disso, as propriedades dos filmes finos metálicos dependem do processo de nucleação e coalescência dos filmes, enquanto que as propriedades dos óxidos semicondutores dependem do estado de oxidação e das impurezas contidas nos filmes. As propriedades dos filmes que são consideradas importantes para fins de aplicação são : resistividade elétrica, transmissão ótica como função do comprimento de onda, durabilidade, natureza química, estrutural e morfológica da superfície do filme e resistência à corrosão química.

Os óxidos semicondutores transparentes mais comumente utilizados são:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  e  $\text{CdSnO}_3$  e estes mesmos materiais dopados com impurezas catiônicas como Sb, In, Sn, Cd, Ti, Te, P ou W e/ou com impurezas aniônicas como F e Cl. A alta transparência de filmes destes óxi dos semicondutores combinada com a resistência mecânica, boas propriedades de aderência em diferentes substratos e estabilidade na atmosfera ambiente têm contribuído para que numerosas aplicações apareçam para estes materiais.

A primeira revisão bibliográfica sobre os óxidos

semicondutores transparentes foi feita por HOLLAND<sup>(3)</sup>, onde são apresentadas os trabalhos realizados até o ano de 1955.

VOSSSEN<sup>(2)</sup> e HAACKE<sup>(4)</sup> cobriram os trabalhos realizados até a metade dos anos 70. MANIFACIER<sup>(5)</sup> apresentou uma revisão bibliográfica recente, embora muito resumida. O trabalho de revisão mais recente e completo foi realizado por CHOPRA e colaboradores<sup>(6)</sup>.

Em particular nos deteremos em rever mais detalhadamente a bibliografia referente ao dióxido de estanho. JARZEBSKI e MARTON<sup>(7)</sup> apresentaram em 1976 uma revisão bibliográfica sobre este material. Em 1982 JARZEBSKI apresentou uma revisão bibliográfica sobre filmes óxidos condutores transparentes.<sup>(104)</sup>

## 2.2 - Métodos de Obtenção

Os processos comumente utilizados para a deposição de filmes transparentes e condutores são: vaporização (*spray*), deposição química de vapor (*CVD*), evaporação e pulverização catódica (*sputtering*).

Já existem atualmente no mercado equipamentos industriais baseados num compromisso entre os métodos de deposição química de vapor e vaporização. Estas unidades produzem depósitos altamente homogêneos sobre grandes superfícies, interessantes do ponto de vista das aplicações industriais.<sup>(2)</sup>

Nos preocuparemos a seguir em salientar os aspectos relacionados à obtenção dos materiais mais pesquisados como o  $\text{SnO}_2$  e o  $\text{In}_2\text{O}_3$ , bem como a mistura dos dois, comumente conhecida como ITO (*indium tin oxide*). Outros óxidos metálicos como  $\text{CdSnO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdO}$  e  $\text{ZnO}$  têm propriedades físicas similares<sup>(5)</sup>.

### 2.2.1 - Vaporização

O método de vaporização (2, 5, 6) é um dos métodos mais simples e baratos de se produzir camadas condutoras e transparentes. Este método permite depositar camadas extremamente aderentes e estáveis a uma temperatura baixa (temperatura de substrato variando entre 300°C e 500°C). Uma solução de SnCl<sub>4</sub> ou InCl<sub>3</sub> numa mistura de álcool e água é vaporizada sobre um substrato aquecido (Figura 2.1).

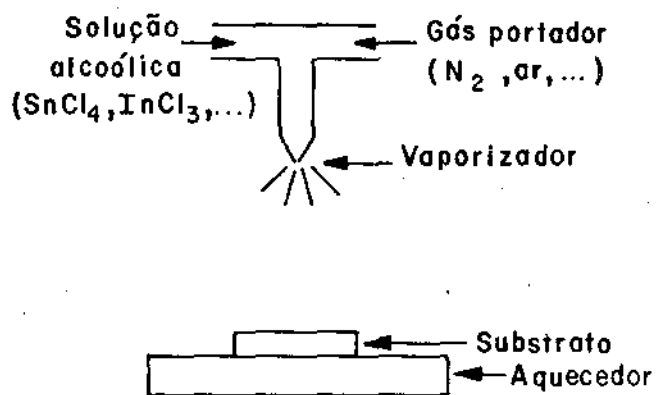
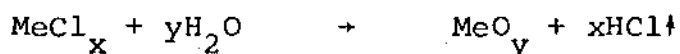


Figura 2.1 - Deposição por vaporização

A hidrólise do cloreto metálico está baseada na seguinte reação:



onde Me é usualmente Sn ou In. A introdução de dopantes, aniônicos ou catiônicos, na solução é feita através da mistura dos cloretos metálicos com os compostos que contêm o íon dopante (por exemplo: SbCl<sub>5</sub>, PCl<sub>5</sub> e NH<sub>4</sub>F).

Deve-se enfatizar, entretanto, que a verdadeira



cinética da reação é muito mais complicada que a reação básica acima indicada. Normalmente, os reagentes estão misturados com etanol, metanol, etc., cujos produtos de decomposição são capazes de provocar a redução química dos óxidos, levando à formação de vacâncias aniônicas. Além disso, a quantidade de água proveniente da umidade ambiental é variável, o que influencia muito na quantidade de cloro livre liberado, capaz de ocupar as vacâncias aniônicas produzidas. Os processos que envolvem altas temperaturas de substrato favorecem a redução (vacâncias aniônicas), enquanto que os processos a baixa temperatura favorecem a incorporação de Cl nos filmes<sup>(8, 9)</sup>. Além disso, as propriedades dos filmes dependem criticamente de muitos parâmetros de deposição como: temperatura, taxa de deposição, tamanho das partículas atomizadas no vaporizador, pressão dos gases, solução de vaporização, o aparato experimental utilizado, a qualidade do substrato, etc. Isto leva a uma certa diversidade de resultados obtidos por autores diferentes (ver por exemplo, as revisões bibliográficas das referências (2), (5), (6) e (7)).

A utilização da técnica de deposição por vaporização é interessante do ponto de vista do baixo custo; entretanto, a dificuldade em se reproduzir os resultados, bem como a rugosidade da superfície obtida impedem a utilização dos filmes produzidos desta forma em dispositivos eletrônicos e aplicações mais sofisticadas.

### 2.2.2 - Deposição Química de Vapor (CVD)

O método de deposição química de vapor pode ser definido como a decomposição de compostos metálicos so-

bre um substrato aquecido (2, 5, 6). A diferença entre a deposição química de vapor e a vaporização, é que este último método envolve a presença de partículas líquidas, enquanto que a deposição química de vapor, como o próprio nome já menciona, é uma deposição a vapor.

É necessário que o reagente metálico inicial tenha uma baixa temperatura de decomposição (para minimizar as interações do substrato com o filme crescido), uma pressão de vapor relativamente alta em temperaturas bem menores que a temperatura de decomposição (para facilitar o transporte de vapor) e estabilidade química à temperatura ambiente (para que o reagente tenha uma vida longa). Além disso, se espera que o reagente não seja caro e que não apresente cuidados especiais relativos à segurança de estocagem e uso. Na Figura 2.2. apresentamos um diagrama típico da montagem experimental do processo de CVD.

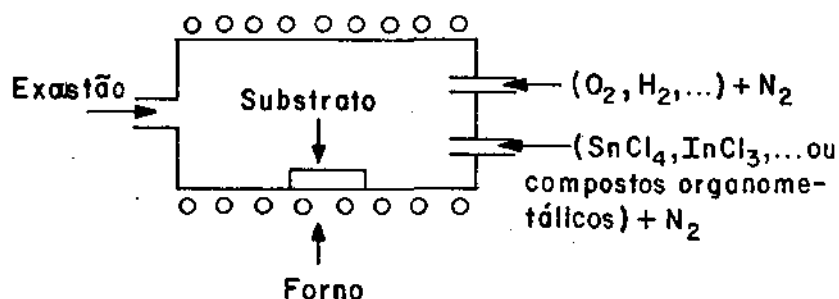


Figura 2.2. - Deposição química de vapor

Os principais parâmetros que devem ser controlados no processo de CVD são: o fluxo de gás, a composição do gás (incluindo os gases portadores), a temperatura do substrato

to e a geometria do sistema de deposição. Alguns dos mesmos problemas encontrados no processo de vaporização ocorrem no processo de CVD. A temperatura do substrato e o fluxo de gás influem fortemente na taxa de deposição. Se a temperatura do substrato é baixa ( $\leq 300^{\circ}\text{C}$ ) são encontradas oclusões de carbono no filme, devido a uma oxidação incompleta do material orgânico. Por outro lado, se a temperatura e o fluxo de gás são demasiadamente altos pode ocorrer uma decomposição do material ainda na fase gasosa ao invés de se decompor na superfície do substrato. Também, partículas metálicas podem ser formadas na fase gasosa, produzindo um depósito poroso e não um filme contínuo.

O fluxo de gás e a geometria do sistema são fatores determinantes da uniformidade de filmes depositados em grandes áreas. É importante, portanto, controlar tanto a localização da entrada de gás na câmara quanto o fluxo, garantindo que este fluxo seja o mais uniforme possível nas vizinhanças do substrato, que pode eventualmente girar para melhorar a uniformidade do depósito. Uma grande variedade de desenhos de reatores é encontrada na literatura<sup>(10, 11)</sup>. Para se obter filmes de boa qualidade é necessário ajustar todos estes parâmetros empiricamente e depois controlá-los.

Comparada a outras técnicas de deposição, a deposição química de vapor é relativamente barata em termos do custo do equipamento. Com um desenho adequado do reator e os parâmetros envolvidos no processo bem ajustados são obtidos resultados reprodutíveis. Os dopantes podem ser introduzidos com relativa facilidade. As maiores limitações deste processo estão relacionadas com a falta de uniformidade dos depó

sitos produzidos em grandes áreas e o custo dos produtos metálicos iniciais.

As principais aplicações para os condutores transparentes depositados desta forma parecem ser aquelas que requerem uma área relativamente pequena de substrato devido às limitações impostas pelo fluxo de gás. Prefere-se depositar  $\text{SnO}_2$  ao invés de  $\text{In}_2\text{O}_3$  por causa do alto custo dos compostos organometálicos de índio. Os filmes de  $\text{SnO}_2$  assim produzidos têm sido usados para a fabricação de heterojunções de células solares de  $\text{SnO}_2$ -Si<sup>(2,105)</sup> e usadas na fabricação de transistores de efeito de campo<sup>(106,107)</sup>.

### 2.2.3 - Evaporação

As diferentes maneiras de se preparar por evaporação óxidos transparentes e condutores são<sup>(2, 6)</sup>: (a) a evaporação reativa de metais como o In e Sn, ou uma mistura destes, em presença de oxigênio, (b) a evaporação destes mesmos metais acompanhada de uma pós-oxidação e (c) a evaporação direta de amostra de óxidos.

Os principais parâmetros envolvidos na evaporação reativa são a taxa de evaporação do metal, a pressão de oxigênio, a temperatura do substrato e a distância fonte-substrato. Deve ser mantida uma relação adequada entre a quantidade de vapor metálico e a quantidade de oxigênio que atingem o substrato, para que se consiga reproduzir a estequiometria do filme obtido. Destes parâmetros talvez o mais difícil de se controlar seja a taxa de evaporação, porque a pressão de vapor depende da temperatura da fonte. Este problema é agravado quando se depositam filmes dopados, uma vez que geralmente duas fontes são utilizadas, o que requer controles mais ela-

borados. A oxidação na fonte do material a ser evaporado deve ser minimizada, ou mesmo controlada, pois também afeta a estequiometria do filme. Um método de se controlar a oxidação na fonte é utilizar óxidos do material a ser evaporado. Entretanto, quando  $\text{In}_2\text{O}_3$  ou misturas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$  são evaporados e filmes opacos são obtidos é necessária uma oxidação durante e/ou após a deposição.<sup>(2,6)</sup>

A temperatura do substrato deve ser mantida suficientemente alta para garantir um grau desejado de reação, mas não tão alta para provocar a difusão de impurezas do tipo p, originárias do substrato de vidro. As paredes de vidro das câmaras de vácuo também se constituem numa fonte de impurezas do tipo p, quando são utilizados processos a alta temperatura. Esta última complicação aparece em todos os processos de deposição a vácuo envolvendo calor e/ou bombardeamento de partículas (por exemplo, pulverização).<sup>(2,6)</sup>

Também foram depositadas por evaporação reativa camadas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  sobre Si do tipo p para se formar células solares, cujas eficiências são comparáveis aos dispositivos de Si(p-n)<sup>(12,108)</sup>

#### 2.2.4 - Pulverização

Todo processo de pulverização envolve a criação de um plasma gasoso (usualmente argônio) entre um cátodo (suporte do material) e um ânodo (suporte do substrato), tudo dentro de um sistema a vácuo. Aplica-se uma voltagem entre o cátodo e o ânodo e o fluxo de elétrons do cátodo para o ânodo ioniza o gás nas vizinhanças do ânodo. Os íons positivos assim produzidos bombardeiam o material do cátodo a ser pulverizado.

Por transferência de momento os íons retiram as partículas que serão depositadas sobre o substrato. Geralmente se subdivide a técnica de pulverização catódica em dois tipos<sup>(2,6)</sup>: (a) pulverização reativa de amostras metálicas e (b) pulverização de amostras de óxidos. Além disso, pode-se aplicar uma tensão direta entre o cátodo e o ânodo (pulverização-cc) ou uma tensão alternada de alta frequência, em torno de MHz (pulverização-rf). Na Figura 2.3 apresentamos um diagrama esquemático do equipamento de pulverização usualmente utilizado.

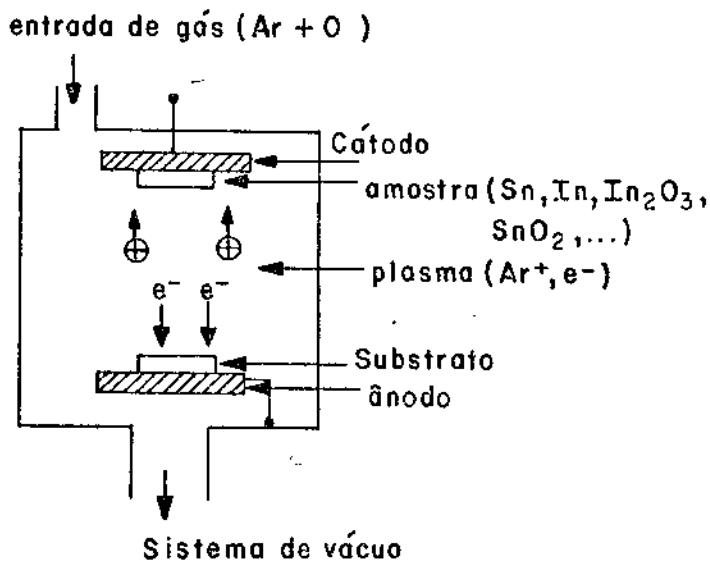


Figura 2.3 - Sistema de deposição por pulverização

(a) Pulverização reativa de amostras metálicas

Os parâmetros a serem controlados na pulverização reativa são semelhantes aos da evaporação reativa, exceto que as taxas de pulverização são mais facilmente controláveis que as taxas de evaporação. Como a pulverização catódica é mais direcional que a evaporação, há menos perdas do material da fonte. Também é mais fácil de se controlar a pulverização de

ligas, tornando fácil a deposição de filmes dopados. Entretanto estas vantagens são contrabalanceadas por certas desvantagens. A técnica de pulverização é mais lenta e mais complicada que a de evaporação; o custo do equipamento é alto, principalmente se pensarmos em grande áreas de substrato; e no caso de ligas, cuidados especiais devem ser tomados no sentido de se evitar a difusão dentro do material a ser pulverizado, o que pode modificar de maneira incontrolada a composição do filme. O problema de difusão é especialmente crítico quando são utilizadas amostras com um baixo ponto de fusão (por exemplo: In-Sn ou Sn-Sb) <sup>(2)</sup>. O principal parâmetro a ser controlado na pulverização reativa de compostos é a pressão do gás reativo. Nos processos a alta pressão o material retirado da superfície do cátodo não possui necessariamente a estequiometria do cátodo e nem mesmo a do filme crescido. Por outro lado, no regime de baixa pressão, em geral, os materiais são retirados isoladamente. <sup>(2)</sup>

Do ponto de vista dos óxidos transparentes e condutores, o regime a alta pressão é mais difícil de ser controlado e produz depósitos mais estequiométricos, ou seja, com alta resistividade. Portanto é melhor utilizar uma pressão de oxigênio mais baixa e sintetizar o óxido deficiente de ânions na superfície do substrato.

A mistura gasosa comumente utilizada para a pulverização é Ar - O<sub>2</sub>, mas também pode-se introduzir H para reduzir o material base e/ou o filme crescido. É possível se obter um controle melhor da estequiometria do filme em processos a alta pressão, quando H é adicionado ao sistema.

Os materiais comumente depositados por esta técnica

ca incluem:  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ .

Na maioria dos casos, condutores transparentes obtidos por pulverização reativa têm que ser aquecidos depois de depositados a fim de se otimizar as propriedades dos filmes. Esta necessidade retira deste método uma de suas principais vantagens, que é a capacidade deste processo de produzir depósitos a baixa temperatura de substrato ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ). A necessidade de recozimento dos filmes a alta temperatura restringe os tipos de substrato que podem ser utilizados. Por exemplo, vidros com uma alta concentração de metais alcalinos obviamente degradarão as propriedades dos filmes. Apesar disso, filmes com excelentes propriedades podem ser obtidos por esta técnica. A temperatura de recozimento está entre  $\sim 300^\circ\text{C}$  e  $\sim 500^\circ\text{C}$ .

#### (b) Pulverização de amostras de óxidos

O processo de obtenção de filmes de óxidos semicondutores através da pulverização de amostras de óxidos é bastante diferente do processo envolvido na pulverização reativa de amostras metálicas. O controle da estequiometria é mais fácil de ser feito com amostras de óxidos, não sendo necessário portanto uma alta temperatura de deposição e posterior recozimento do filme. Os problemas de difusão (seção 2.2.4(a)) são superados quando se misturam óxidos dos materiais a serem depositados, como por exemplo:  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ . Entretanto, outros tipos de problemas são encontrados com as amostras de óxidos: a fabricação delas é extremamente difícil e os alvos obtidos por prensagem a quente raramente possuem densidade superior a 90% da densidade teórica, podendo portanto sofrer contaminação. Com a maioria dos materiais óxidos isto não é um problema maior,



pois o principal contaminante é o oxigênio, mas o  $\text{In}_2\text{O}_3$  e o  $\text{SnO}_2$  são materiais higroscópicos e permitem não só a contaminação com vapores de água, mas também com outros contaminantes naturais presentes na água. Uma das maneiras de superar este problema é fazer diversas pré-pulverizações na fonte antes de depositar o filme ou manter a amostra fora do contato com a atmosfera. Um outro problema está relacionado com o aquecimento da fonte. Todos os materiais envolvidos possuem uma alta taxa de emissão de elétrons secundários dando a origem a correntes altas dentro do plasma. É necessário portanto acoplar ao sistema um dispositivo para resfriar a amostra. A fim de minimizar os problemas acima mencionados recomenda-se utilizar amostras prensadas em temperaturas compatíveis com a aquisição de uma alta densidade e uma boa condutividade. Além disso, as amostras devem ser relativamente finas a fim de se minimizar as perdas elétricas.

O controle da estequiometria é praticamente automático quando se utiliza pulverização-cc de amostras formadas a partir de uma mistura de óxidos. Por outro lado, quando se utiliza rádio frequência o filme já depositado está sujeito a pulverização, o que requer que a concentração do alvo seja adequadamente ajustada para compensar o material perdido no substrato.

Os filmes produzidos por pulverização apresentam uma transmitância no visível e uma resistividade de folha comparáveis, ou melhores, que aquelas obtidas pelos outros métodos de deposição. Além disso, uma vantagem adicional é adquirida: os filmes possuem uma superfície bastante plana, o que obviamente permite a utilização dos filmes em aplicações mais sofisticadas.

### 2.2.5 - Outros Métodos

Muitos outros processos de deposição de filmes condutores e transparentes, além dos acima mencionados, têm sido descritos na literatura. Nenhum deles, entretanto, parecem estar sendo largamente utilizados, de forma que eles não serão descritos em detalhes.

BARTHOLOMEW E GARFINKEL<sup>(13)</sup> usaram  $\text{SnCl}_2$  anidro como material básico para preparar filmes de  $\text{SnO}_2$ . O cloreto estânico foi fundido a  $246^\circ\text{C}$  e posteriormente oxidado para formar o  $\text{SnO}_2$ . As experiências foram feitas em sistemas aberto e fechado. A oxidação foi realizada através de um tratamento térmico em ar em temperaturas entre  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  por um tempo variando entre 1 hora e 72 horas. Para o sistema fechado o  $\text{SnO}_2$  foi formado após 72 horas de aquecimento. Os filmes eram resistivos e de cor preta.

AOKI e SASAKURA<sup>(14)</sup> prepararam filmes de  $\text{SnO}_2$  a partir do vapor de  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ . O vapor foi transportado por um fluxo de ar seco até a superfície do substrato, onde se decompunha e oxidava. A espessura do filme foi controlada mudando-se o fluxo de ar seco e o tempo de reação; a condutividade elétrica foi controlada a partir da temperatura do substrato. Os autores não fornecem as propriedades óticas e elétricas.

CARLSON<sup>(15)</sup> preparou filmes de  $\text{SnO}_2$  por descarga luminescente (*glow discharge*) a partir da decomposição de  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  ou  $\text{SnCl}_4$  em oxigênio. Os melhores resultados foram obtidos com uma concentração de 0,06 at.% Sb nos filmes (material básico:  $\text{SbCl}_5$ ) e 0,33 at.% Cl. Foram obtidas uma transmitância de 90 % e resistividade de  $1,7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ .

GIANI e KELLY<sup>(16)</sup> prepararam filmes de  $\text{SnO}_2$  uti-

zando um método de anodização a alta voltagem. Como ânodo utilizaram uma folha de estanho e os cátodos empregados foram uma folha de alumínio ou um cilindro de platina. O eletrólito era uma solução de pentaborato de amônia em glicol etileno, com diferentes adições de água. A tensão de anodização foi 50 V cc, produzindo uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os autores não fornecem dados sobre as propriedades óticas e elétricas.

### 2.3 - Propriedades Óticas

As perdas óticas que ocorrem num filme transparente e condutor são absorção, reflexão e espalhamento. A absorção por cargas livres e cargas ligadas, bem como o espalhamento devido aos átomos estão relacionados unicamente com o material que compõe o filme. Os mesmos tipos de absorção também ocorrem no substrato; em geral, os dados publicados na literatura tomam em conta a absorção do substrato. As perdas por reflexão nas interfaces ar-filme-substrato e substrato-ar e o espalhamento geométrico não são subtraídas dos dados apresentados na maioria dos trabalhos publicados.

#### 2.3.1 - Absorção

A razão entre a intensidade de luz transmitida  $I$  e a intensidade de luz incidente  $I_0$  ao atravessar um meio absorvedor é dada pela lei de Lambert e Beer

$$I/I_0 = e^{-\alpha t} \quad (2.1)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $t$  a espessura do filme. Esta relação não é exata quando se trata de filmes fi

nos, pois não considera o fenômeno de reflexão. Entretanto, se estivermos interessados em estudar somente o fenômeno de absorção é válido considerar a equação (2.1).

O mecanismo de absorção mais importante que ocorre nos filmes transparentes e condutores é devido à absorção pelas cargas livres. Nos metais, por exemplo, os elétrons são aquecidos pelos fótons incidentes. O coeficiente de absorção definido em (2.1) está relacionado com o coeficiente de extinção (k) pela expressão:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.2)$$

Nos filmes de óxidos semicondutores a absorção por cargas livres é bem menor que no caso de filmes metálicos, entretanto ainda é uma fonte de perda da energia incidente, juntamente com o espalhamento dos elétrons provocado por fônons e impurezas.

Os demais fenômenos de absorção dependem da energia da radiação incidente. No infravermelho longínquo ( $\lambda > 20 \mu\text{m}$ ;  $E < 0,05 \text{ eV}$ ) é possível provocar somente a rotação das moléculas, dando origem a linhas de absorção no espectro. Na região do infravermelho próximo ( $0,8 \mu\text{m} < \lambda < 20 \mu\text{m}$ ;  $0,05 \text{ eV} < E < 1,5 \text{ eV}$ ) a absorção faz com que os átomos das moléculas oscilem em torno de suas posições de equilíbrio. As rotações de mais baixas energias sobrepõem-se as oscilações, dando origem a bandas de absorção localizadas no espectro. Na região do visível e ultravioleta ( $\lambda < 0,8 \mu\text{m}$ ;  $E > 1,5 \text{ eV}$ ) a absorção consiste no deslocamento de elétrons das camadas mais externas da molécula. À medida que a energia cresce e se torna suficientemente alta

para ultrapassar a energia da banda proibida, os elétrons podem ser retirados para fora da molécula, resultando no fenômeno de fotocondutividade. Eventualmente, um número suficiente de portadores é liberado, resultando numa lei exponencial para a absorção, dada pela lei de Urbach<sup>(17, 18)</sup>

$$\alpha(\omega) = A \exp [ \sigma (\hbar\omega - \hbar\omega_0) / kT ] \quad (2.3)$$

onde  $\alpha(\omega)$  é o coeficiente de absorção de um fóton com energia  $\hbar\omega$  à temperatura  $T$ ,  $A$  e  $\omega_0$  são constantes e  $\sigma$  é uma constante próxima à unidade.  $\hbar\omega_0$  é a energia da banda proibida.

### 2.3.2 - Reflexão, Refração e Interferência<sup>(2)</sup>

Sejam  $T$ ,  $R$  e  $A$ , respectivamente, os coeficientes de transmissão, reflexão e absorção de um certo sistema, relacionados entre si através da expressão:

$$T + R + A = 1 \quad (2.4)$$

Os termos R, T e A estão relacionados com as constantes óticas dos materiais envolvidos. Para um sistema ar-filme-substrato transparente descrito na Figura 2.4, temos:

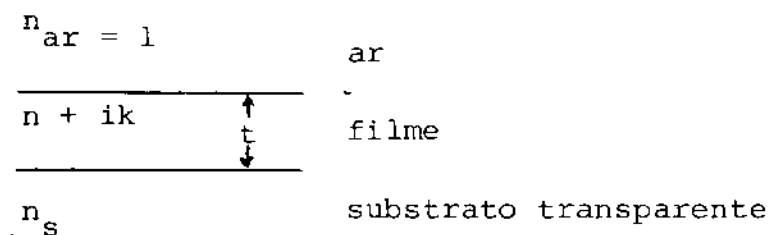


Figura 2.4 - Sistema Ótico ar - filme - substrato transparente.

Os valores R, T e A, como função das constantes óticas, espessura do filme e comprimento de onda, vêm dados nas expressões abaixo para o caso de incidência normal<sup>(2)</sup>:

$$R = \frac{a_1 e^x + a_2 e^{-x} + a_3 \cos \eta + a_4 \sin \eta}{b_1 e^x + b_2 e^{-x} + b_3 \cos \eta + b_4 \sin \eta} \quad (2.5)$$

$$T = \frac{16n_s (n^2 + k^2)}{b_1 e^x + b_2 e^{-x} + b_3 \cos \eta + b_4 \sin \eta} \quad (2.6)$$

$$A = 1 - (T + R) \quad (2.7)$$

onde

$$a_1 = [(1-n)^2 + k^2][(n + n_s)^2 + k^2] \quad (2.8.a)$$

$$a_2 = [(1+n)^2 + k^2][(n - n_s)^2 + k^2] \quad (2.8.b)$$

$$a_3 = 2[(1 - n^2 + k^2)(n^2 + k^2 - n_s^2) - 4n_s k^2] \quad (2.8.c)$$

$$a_4 = 4k [n_s(n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - n_s^2)] \quad (2.8.d)$$

$$b_1 = [(1+n)^2 + k^2][(n + n_s)^2 + k^2] \quad (2.8.e)$$

$$b_2 = [(1-n)^2 + k^2][(n - n_s)^2 + k^2] \quad (2.8.f)$$

$$b_3 = 2[(1 - n^2 - k^2)(n^2 + k^2 - n_s^2) + 4n_s k^2] \quad (2.8.g)$$

$$b_4 = 4k [n_s(n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - n_s^2)] \quad (2.8.h)$$

$$x = \frac{4\pi kt}{\lambda} \quad (2.9)$$

e,

$$\eta = \frac{4\pi nt}{\lambda} \quad (2.10)$$

As equações (2.5) e (2.6) são válidas para a luz incidente proveniente do ar. As constantes óticas, índice de refração e coeficiente de extinção dependem do comprimento de onda, o que torna a álgebra envolvida nas equações acima tremendamente complicada. Os filmes óxidos usualmente utilizados têm índice de refração relativamente alto (~2,0) e baixo coeficiente de extinção, sendo que a reflexão se constitui no mecanismo dominante de perda de luz.

Devido ao alto índice de refração, pequenas mudanças na espessura dão origem a filmes com cores diferentes. Ambos o  $\text{SnO}_2$  e o  $\text{In}_2\text{O}_3$  têm índice de refração próximo a 2,0 e alguns dos trabalhos mais recentes relatam a obtenção de filmes não uniformes ao longo da espessura. O fenômeno de in

terferência nestes sistemas multicoloridos permite estimar a espessura dos filmes bem como o grau de uniformidade. A espessura está relacionada com o comprimento de onda ( $\lambda$ ), índice de refração do filme ( $n$ ) e o ângulo de incidência ( $\phi$ ) através da equação :

$$t = \frac{m\lambda}{2(n^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}} \quad (2.11)$$

onde  $m$  é um inteiro associado à ordem de interferência.

### 2.3.3 - Camadas Anti-refletoras

Como a reflexão é a fonte principal de perda de radiação nos condutores transparentes, seria interessante depositar sobre eles, camadas anti-refletoras. Sabe-se que as condições para que a refletância seja nula num sistema constituído por um único filme sobre um substrato são <sup>(19)</sup> :

$$n^2 = n_s n_{ar} \quad (2.12-a)$$

e

$$nt = \frac{(2m - 1)\lambda}{4}, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.12-b)$$

Em princípio é possível se obter camadas anti-refletoras sobre óxidos transparentes e condutores através de múltiplas camadas <sup>(19)</sup>; entretanto nenhuma tentativa de produzir um sistema deste tipo aparece na literatura, provavelmente devido ao alto custo envolvido. Outra possibilidade de minimizar as perdas por reflexão seria a obtenção de filmes crescidos por vaporização conjunta de  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{SiCl}_4$ , resultando num sanduíche de  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ , com uma variação gradual do índice de refração do filme.



Os óxidos transparentes e condutores não servem como camada anti-refletora de substratos com índice de refração baixo pois violam a primeira condição (2.12-a). Nestes casos, a refletância de um filme óxido de espessura igual a um quarto de comprimento de onda é :

$$R_{\lambda/4} = \left( \frac{n^2 - n_s^2}{n^2 + n_s^2} \right)^2 \quad (2.13)$$

e é um máximo para  $n > n_s$ . Por outro lado, em sistemas do tipo  $\text{SnO}_2 - \text{Si}$  e  $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Si}$ <sup>(6)</sup>, utilizados na fabricação de células solares, os óxidos semicondutores transparentes desempenham duas funções : (a) formam parte da junção ativa (interface  $\text{SnO}_2/\text{Si}$ ) e (b) servem como camada anti-refletora, pois seus índices de refração são muito próximos à raiz quadrada do índice de refração do silício,  $n_{\text{Si}} \approx 3,5 - 4$ . Elas podem reduzir a refletância destes sistemas de cerca de 30 % para valores abaixo de 10 %. Ou seja, substratos com um alto índice de refração, como o silício ( $n = 4,0$ ) e germânio ( $n = 4,0$ ) têm sua refletância reduzida pela aplicação de coberturas anti-refletoras com índice de refração próximo a 2,0 ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), e dispositivos construídos a partir destes sistemas são utilizados para a conversão fotovoltaica de energia solar<sup>(6)</sup>.

Finalmente, do ponto de vista das aplicações práticas como o "vidicon" e os mostradores de cristal líquido, o condutor transparente fica em contato com o material ativo (fotocodutor ou cristal líquido), o que torna desnecessário o uso da camada anti-refletora sobre o óxido.<sup>(2,6)</sup> Além disso, como a luz incide pelo lado do substrato nestes tipos de dispositivos, uma camada anti-refletora sobre os filmes óxidos não pro

duz nenhum efeito ótico. Entretanto, camadas anti-refletoras podem ser aplicadas do lado do substrato para reduzir as perdas por reflexão.

#### 2.3.4 - Espalhamento e Morfologia da Superfície <sup>(2)</sup>

Quando a luz incide sobre uma superfície rugosa, parte do feixe é refletido specularmente, parte é transmitido, parte é absorvido e o restante sofre um espalhamento difuso. Irregularidades na superfície com uma altura média ( $\sigma$ ) (calculada a partir da raiz da média quadrática (rms)) de apenas  $0,01 \lambda$  pode introduzir um erro de 1 % ou mais nas medidas de refletância sob incidência normal<sup>(20)</sup>. Como é extremamente difícil preparar superfícies planas a nível atômico em grandes áreas, a rugosidade da superfície deve ser considerada principalmente quando são feitas medidas de refletância nas regiões do ultravioleta e infravermelho. Embora a luz espalhada na região do infravermelho seja desprezível a rugosidade da superfície pode provocar o espalhamento difuso dos elétrons de condução na superfície dos filmes, decrescendo portanto a condutividade na superfície e consequentemente a refletância. A Figura 2.5 mostra o que ocorre quando a luz é refletida por uma superfície rugosa.

A fração da radiação que é espalhada de forma difusa em torno da radiação specular depende da relação entre o tamanho das irregularidades e o comprimento de onda. Quando as irregularidades são grandes comparadas com o comprimento de onda, elas agem como pequenos espelhos refletindo a luz em várias direções. A distribuição de intensidade depende unicamente da geometria ótica do sistema e a

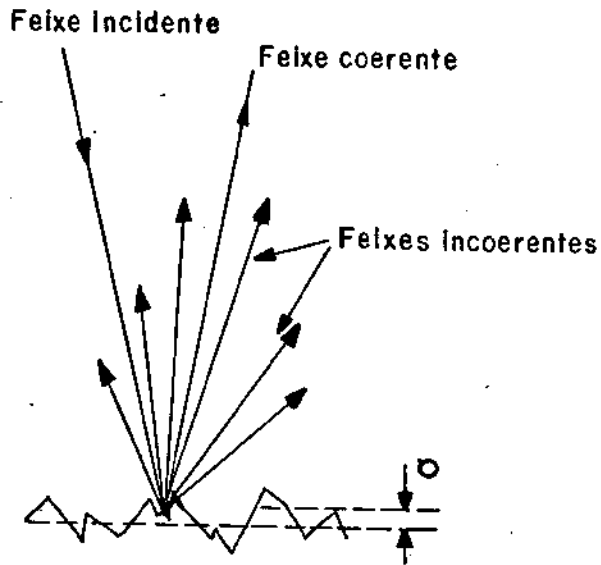


Figura 2.5 - Representação esquemática da refletância de uma superfície rugosa.

luz refletida é incoerente em fase. A refletância total da superfície pode ser menor que a de uma superfície perfeitamente plana do mesmo material, devido a múltiplas reflexões.

Se as irregularidades forem comparáveis ao comprimento de onda, pode ocorrer difração na superfície dos filmes. Finalmente, quando as irregularidades se tornam muito pequenas em relação ao comprimento de onda, a refletância especular não é afetada pela forma das irregularidades, mas apenas pela altura das mesmas acima e abaixo do nível médio da superfície. Parte da luz refletida desenvolve uma componente coerente, resultante da superfície como um todo; a outra parte, que é refletida incoerentemente, consiste de feixes provenientes de diferentes partes da superfície, defa-

sados, que formam um cone em torno da componente coerente.

Para um feixe de luz com incidência normal sobre uma superfície cujas irregularidades são menores que o comprimento de onda e têm uma distribuição gaussiana de alturas, a refletância observada  $R$  na direção especular é dada por <sup>(2)</sup>:

$$R/R_0 = \exp[-(4\pi\sigma/\lambda)^2] + \{1 - \exp[-(4\pi\sigma/\lambda)^2]\} \{1 - \exp[-2(\pi\sigma\alpha/m\lambda)^2]\} \quad (2.14)$$

onde  $R_0$  é a refletância de uma superfície perfeitamente plana do mesmo material,  $\sigma$  é a altura - rms das irregularidades,  $\lambda$  o comprimento de onda,  $m$  a inclinação rms das irregularidades e  $\alpha$  a metade do ângulo de aceitação do instrumento de medida. Na equação (2.14), válida para  $\sigma/\lambda \ll 1$ , o primeiro termo é a refletância coerente, e o segundo termo é a parte da radiação refletida incoerentemente registrada pelo instrumento de medida. O efeito da rugosidade sobre a refletância é mais pronunciado para pequenos valores de  $\lambda$ . Enquanto que a fração da radiação incidente refletida specularmente decresce com a rugosidade, a quantidade total de luz refletida pode aumentar por causa das variações locais do ângulo de incidência da luz sobre a superfície rugosa, portanto diminuindo a intensidade de luz transmitida. A vantagem de utilizar superfícies planas como condutores transparentes são óbvias.

#### 2.4 - Propriedades Elétricas

A condutividade elétrica, a transmitância na região do visível e a refletância no infravermelho estão interrelacionadas e são fortemente dependentes das condições de deposição dos filmes, em particular, da temperatura do

substrato e de processos de oxidação que ocorram durante ou após a deposição.

Todos os óxidos condutores são do tipo n, com uma alta concentração de portadores ( $\sim 10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) e uma baixa mobilidade ( $\sim 1 - 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). A massa efetiva é pequena por exemplo, para o  $\text{SnO}_2$  puro e dopado varia entre  $(0,1 - 0,3)m_e$ . A dependência da massa efetiva com a concentração de portadores sugere a existência de bandas não parabólicas <sup>(6)</sup>.

#### 2.4.1 - Mecanismos de Condução <sup>(2)</sup>

Se um óxido é completamente estequiométrico ele pode ser apenas um condutor iônico. Como é alta a energia de ativação necessária para ocorrer a condutividade iônica, tais materiais se tornam inviáveis como condutores transparentes. Entretanto, os óxidos semicondutores reais não são completamente estequiométricos, e os mais usados são invariavelmente deficientes de ânions (tipo n).

Consideremos, por exemplo, a formação de uma vacância de oxigênio num cristal perfeito. No processo de remoção do átomo de oxigênio, dois elétrons do íon oxigênio são deixados no cristal. Se ambos os elétrons ficarem localizados na vacância de oxigênio, a carga efetiva da vacância será nula. Entretanto se um elétron ou ambos forem excitados e transferidos para fora da vacância, esta fica com uma carga efetiva positiva com respeito ao cristal perfeito.

A vacância carregada se constitui numa armadilha de elétrons; entretanto neste processo um ou mais elétrons se

tornam disponíveis para a condução. Se o cátion é multivalente (por exemplo, Sn), a criação de muitas vacâncias de oxigênio resulta numa mudança de fase de  $\text{SnO}_2$  para  $\text{SnO}$ . Em algum ponto desta transição deve haver uma dada concentração de oxigênio em excesso na estrutura do  $\text{SnO}$ . Vacâncias catiônicas resultantes de um excesso de oxigênio produzem lacunas ao invés de elétrons, e têm o efeito oposto ao mencionado acima. Deixando de lado o fato do cátion ser multivalente, é importante notar que se o cátion mantém sua valência original, para cada elétron liberado para a condução há uma armadilha gerada. É óbvio que para que a condução seja eficiente a fração em volume de armadilhas deve ser pequena. As concentrações típicas de elétrons livres observadas variam na faixa de  $10^{17}$  a  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Mesmo para concentrações de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , o número de vacâncias carregadas é pequeno ( $\sim 1\%$ ). Controlar a condutividade destes materiais através do controle das vacâncias de oxigênio é extremamente difícil, pois os óxidos binários usados como condutores transparentes são relativamente instáveis quimicamente, fáceis de oxidar e reduzir.

Vacâncias aniônicas também podem ser criadas se incorporarmos à rede original, cátions com uma valência maior que a do cátion da rede de base. Como a carga total deve ser nula, a substituição por um cátion de valência maior requer a adição de um elétron. Inversamente, a incorporação de um cátion de valência menor produz uma lacuna. Por exemplo, ao incorporar-se  $\text{Sb}^{+5}$  substitucionalmente no  $\text{SnO}_2$ , um elétron adicional é introduzido na rede. Em contrapartida, se  $\text{In}^{+3}$  é substitucionalmente incorporado, um buraco é produzido, o que num semiconductor do tipo n se constitui numa armadilha.

Vacâncias de oxigênio nas quais se incorporam dopantes com valência menor que a do oxigênio também produzem portadores de carga. Os ânions dopantes mais empregados são  $F^-$  e  $Cl^-$ .

Na literatura se encontra que materiais com diferentes níveis de dopagem podem possuir características elétricas equivalentes. Em geral, os processos de deposição que envolvem altas temperaturas de substrato têm um nível de dopagem considerado "ótimo" menor que os processos com baixas temperaturas de substrato. Outros parâmetros envolvidos no processo de deposição também afetam o nível de dopagem "ótimo". A própria cinética do processo de deposição determina a porcentagem de sítios ocupados por dopantes, bem como a concentração de vacâncias de oxigênio criadas (materiais dopados também são deficientes em ânions). Nem todos os dopantes que possuem as condições de valência adequadas são capazes de aumentar a condutividade. Por outro lado a incorporação de cátions e ânions com a mesma valência dos materiais de base podem também modificar a condutividade. Ou seja, as condições de valência por si só não determinam as mudanças das propriedades elétricas dos materiais dopados. Mais do que isso, é necessário que o íon dopante possa substituir o íon da rede de base, o que implica que o raio iônico do dopante deve ser igual ou menor que o do íon substituído. Além disso, nenhum composto ou solução sólida deve se formar com o óxido do dopante e o óxido original. Por exemplo: o  $Ti^{+4}$  não deveria ter nenhum efeito sobre a condutividade do  $SnO_2$  se considerássemos apenas os critérios de valência; entretanto o  $TiO_2$  forma uma solução sólida com o  $SnO_2$ , resultando num material com duas fases e oclu

sões isolantes. Da mesma forma o  $\text{Nb}^{+5}$  deveria ser uma impureza doadora no  $\text{CdO}$ , mas o  $\text{CdO}$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  combinam para formar compostos isolantes ( $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  e  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ ). Poucos diagramas de fase do  $\text{CdO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$  com outros óxidos foram publicados, historicamente os dopantes têm sido selecionados empiricamente.

Mesmo quando soluções sólidas ou compostos não são formados, o dopante pode não ser adequado porque o seu raio iônico é grande demais, o que favorece a entrada do átomo em sítios intersticiais da rede. Quando o dopante ocupa uma posição intersticial ele se torna um centro espalhador de elétrons ao invés de uma fonte de portadores de carga.

#### 2.4.2 - A influência do Substrato sobre as Propriedades Elétricas dos Filmes de Óxidos semicondutores<sup>(2)</sup>

Os substratos mais usualmente utilizados para o crescimento de filmes semicondutores transparentes são os vidros. A maioria dos vidros se constitui numa fonte de íons, os quais se difundem através dos filmes, dopando-os incontroladamente. Infelizmente, os íons móveis mais comumente encontrados nos vidros são aceitadores para a maioria dos óxidos semicondutores transparentes, o que contribui para um aumento da resistividade elétrica dos filmes.

Em particular, os íons alcalinos  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  têm raio iônico bastante pequeno e podem ocupar facilmente posições substitucionais nas redes de  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Os íons alcalinos-terrosos mais comumente encontrados nos vidros ( $\text{Ca}^{+2}$ ,



$\text{Sr}^{+2}$  e  $\text{Ba}^{+2}$ ) possuem raio iônico grande demais para ocupar posições substitucionais, presumindo-se, portanto, que se incorporam na rede em posições intersticiais. Considerando-se o raio iônico dos íons mais comumente encontrados nos vidros, Si, Na, Mg, Ti, Cr, Mn, Cu, Fe e Zn deverão se difundir através dos filmes e ocupar posições substitucionais, enquanto que todos os outros ocuparão posições intersticiais.

A quantidade de impurezas introduzidas no filme via substrato está em primeiro lugar relacionada com a temperatura de deposição do filme, pois é raro observar temperaturas (subsequentes) de operação superiores à temperatura de deposição. Portanto, processos a alta temperatura são mais suscetíveis à influência do substrato que os processos a baixa temperatura. Vários procedimentos podem ser utilizados para diminuir o problema das impurezas na superfície do vidro, que vão desde processos químicos até processos mais sofisticados como a depleção de íons através de um campo elétrico.

## 2.5 - Dióxido de Estanho

O  $\text{SnO}_2$  é um semicondutor do tipo n com uma banda proibida larga (transição direta, com energia de aproximadamente 3,7 eV). Sua estrutura de banda foi calculada por diferentes métodos<sup>(21-23)</sup>. A condução elétrica do  $\text{SnO}_2$ , na sua forma natural ocorre devido à existência de defeitos pontuais provenientes de átomos do próprio material (por exemplo, vacâncias) ou de outros átomos, que agem como centros doadores ou aceitadores. Dentre os vários óxidos condutores transpa

rentes, o  $\text{SnO}_2$  é um dos mais estudados. A utilização do  $\text{SnO}_2$  em diferentes aplicações exige principalmente o conhecimento de seus métodos de preparação, bem como de suas propriedades óticas e elétricas. na forma de monocristal, policristal e filme fino.

Nos concentraremos em rever a bibliografia relativa aos filmes finos de  $\text{SnO}_2$ . Os métodos para a obtenção dos filmes de  $\text{SnO}_2$  são os mesmos métodos descritos na seção 2.2. Optamos por apresentar os resultados que aparecem na literatura referentes à deposição destes filmes por vaporização.

As propriedades óticas e elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$  não intencionalmente dopados, obtidos por vaporização, têm sido extensivamente estudadas. As propriedades elétricas típicas estão mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1

Propriedades elétricas de filmes de SnO<sub>2</sub> obtidos por vaporização

Espessura do filme (Å)	Resistivida de a 25°C (Ωcm)	Mobilidade Hall (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Concentração de portadores (cm <sup>-3</sup> )	Referência
1100	2,33 x 10 <sup>-3</sup>	32	8,4 x 10 <sup>19</sup>	(24)
820	6,5 x 10 <sup>-3</sup>	17	5,8 x 10 <sup>19</sup>	(24)
420	1,6 x 10 <sup>-2</sup>	-	-	(24)
5000	2,07 x 10 <sup>-3</sup>	-	-	(25)
3500	6 x 10 <sup>-3</sup>	-	-	(26)
1800	1,3 x 10 <sup>-2</sup>	-	-	(26)
300	1,9 x 10 <sup>-2</sup>	-	-	(26)
3500	2,5 x 10 <sup>-2</sup>	7	3,8 x 10 <sup>19</sup>	(27)
1000	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	10-50	1,0 x 10 <sup>20</sup>	(28)
4000	2x10 <sup>-2</sup> - 1x10 <sup>-3</sup>	-	-	(29)
6000	8,4 x 10 <sup>-3</sup>	10	7,4 x 10 <sup>19</sup>	(30)
6000	5,0 x 10 <sup>-3</sup>	-	-	(31)

A maioria dos estudos sobre as propriedades óti cas dos filmes de SnO<sub>2</sub> crescidos por vaporização se concen tram na região do ultravioleta e infravermelho<sup>(24,32-34)</sup>. ISHIGURO e colaboradores<sup>(24,33)</sup> mediram a refletância e transmitância de filmes de SnO<sub>2</sub> crescidos por hidrólise de SnCl<sub>4</sub>. As conclusões foram: energia da banda proibida de 4 eV, freqüência de plasma localizada no infravermelho próximo, tempo de vida para a onda de plasma em torno de 2,6 x 10<sup>-15</sup>s. Concluíram que o mecanismo predominante de espalhamento é por impurezas ionizadas. Relatam um índice de refração igual a

1,96 para  $\lambda = 5000\text{\AA}$  e 1,85 para  $\lambda = 7000\text{\AA}$ . O coeficiente de extinção é dado como sendo nulo em ambos os comprimentos de onda acima mencionados. ARAI<sup>(32)</sup> observou um decrescimento gradual no índice de refração: cerca de 2,2 para  $\lambda = 3000\text{\AA}$  e cerca de 2,0 para  $\lambda = 7000\text{\AA}$ . As propriedades de absorção, reflexão e transmissão entre 130K e 300K para os filmes condutores forneceram uma banda de absorção em  $(3,82 \pm 0,03)$  eV. A variação da borda de absorção com a temperatura é  $-2,0 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ . A resistividade e espessura dos filmes não é fornecida. KIM e LATTINEN<sup>(34)</sup> mediram a fotocorrente de um eletrodo de  $\text{SnO}_2$  à temperatura ambiente e verificaram a sua dependência com a intensidade da luz, comprimento de onda e potencial aplicado. O espectro de fotocorrente apresenta uma queda brusca próxima à energia da banda proibida.

MANIFACIER e colaboradores<sup>(31)</sup> prepararam filmes de  $\text{SnO}_2$  por vaporização de uma solução alcoólica de  $\text{SnCl}_4$ . As propriedades características a 300K foram: resistividade igual a  $5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  e transmitância entre  $0,4\mu\text{m}$  e  $1,5\mu\text{m}$  em torno de 80% a 90%. A espessura dos filmes era  $0,6 \mu\text{m}$ . As constantes óticas foram: índice de refração entre  $0,8 \mu\text{m}$  e  $1,8 \mu\text{m}$  igual a 1,87, coeficiente de extinção nulo e energia da banda proibida 3,7eV. Estudaram os filmes por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com determinação da composição química e usaram uma reação nuclear para determinar a concentração de O. Concluíram do primeiro estudo que as amostras com menores valores de resistividade possuíam uma concentração de Sn maior. Do estudo da dosimetria de oxigênio usando uma reação nuclear, concluíram que as amostras menos resistivas eram deficientes em oxigênio.

## 2.6 - Dióxido de Estanho Dopado

Inúmeros dopantes têm sido introduzidos em filmes de  $\text{SnO}_2$ : Sb, In, Cd, Bi, Mo, B, Te, W, As, Ta, F, Cl, Br e I<sup>(2,6)</sup>. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura relatam a preparação de filmes transparentes e condutores de  $\text{SnO}_2$  dopados com Sb. Além do Sb, P e As parecem ser dois dopantes promissores. Dedicaremos uma seção especial para os filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com flúor. Novamente, apresentaremos os resultados referentes a amostras obtidas por vaporização.

As propriedades óticas e elétricas de filmes dopados de  $\text{SnO}_2$ , obtidos por vaporização têm sido bastante estudadas. Na tabela 2.2 temos dados representativos das propriedades elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$  : Sb obtidos por diferentes autores, dados estes retirados da referência (2).

Tabela 2.2

Propriedades elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$ :Sb obtidos por Vaporização

Concentração de dopante (moles %)	Temperatura de substrato (°C)	Resistividade (Ω cm)	Concentração de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilidade Hall ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Ref.
0,4	650	$9 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{21}$	35	(11)
1,0	650	$7 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{21}$	30	(11)
7,0	650	$1,5 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{21}$	8	(11)
11,0	650	$8 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{20}$	3	(11)
1,5	700	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{21}$	20	(35)
1,0	550	$3,3 \times 10^{-3}$	-	-	(36)
0,2	600	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{20}$	-	(37)
0,6	600	$9,7 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{20}$	-	(37)
1,7	600	$1,23 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{20}$	-	(37)
5,4	600	$1,62 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{21}$	-	(37)
13,0	600	$1,32 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{21}$	-	(37)

Na tabela 2.3 apresentamos o nível de dopagem com Sb que forneceu os menores valores de resistividade em vários estudos. Estes dados também foram recolhidos da referência (2).

Tabela 2.3

Nível de dopagem de Sb em filmes de  $\text{SnO}_2$  obtidos por vaporização que forneceram os valores mais baixos de resistividade ( $10^{-3}$ - $10^{-4} \Omega \text{cm}$ )

Temperatura de deposição ( $^{\circ}\text{C}$ )	Concentração de Sb (moles %)	Referência
500	0,4	(38)
550	1,0	(39)
600	0,6	(37)
650	3,0	(11)
700	3,0	(40)

Um dos primeiros estudos sobre filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com Sb foi realizado por AITCHISON<sup>(41)</sup>. Ele concluiu que filmes estequiométricos de dióxido de estanho possuíam uma alta resistividade (em torno de  $10^8 \Omega \text{cm}$ ) à temperatura ambiente. A adição de átomos com valência maior que quatro, por exemplo de Sb, tinham o efeito similar ao de reduzir os filmes de  $\text{SnO}_2$ , causando um aumento significativo na condutividade. Por outro lado, a adição de átomos trivalentes, como por exemplo In, tinha o efeito oposto, isto é, eles causavam um decréscimo na condutividade.

KUZNETSOV<sup>(28)</sup> estudou a estabilidade de filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com Sb quando submetidos a tratamento térmico.

Ele encontrou que Sb aumenta a estabilidade térmica dos filmes, ou seja, é possível obter os mesmos valores de resistividade ( $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ) aquecendo os filmes em temperaturas diferentes desde que inferiores a  $800^{\circ}\text{C}$ .

ARAI<sup>(32)</sup> investigou a influência da concentração de portadores livres sobre a absorção ótica de filmes condutores e não condutores de  $\text{SnO}_2$ . Os filmes condutores foram obtidos por hidrólise de  $\text{SnCl}_4$  e também por evaporação à vácuo. Os filmes não condutores foram obtidos a partir de filmes condutores de  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{SnO}$  aquecidos em ar. Na região do visível as propriedades óticas dos filmes condutores e não condutores são similares. Na região do ultravioleta observaram-se diferenças no comportamento da absorção dos dois materiais; a borda de absorção encontrada foi  $(3,82 \pm 0,03)$  eV e  $(3,71 \pm 0,25)$  eV para os filmes condutores e não condutores, respectivamente. Diferenças na transmitância e refletância dos filmes foram observadas também na região do infravermelho, devido a diferenças na concentração de elétrons livres. Os filmes condutores foram dopados com 1% de antimônio.

MILOSLAVSKII<sup>(42)</sup> também investigou as propriedades óticas e elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com Sb. Os filmes foram obtidos por vaporização de  $\text{SnCl}_4$  e pequenas porcentagens de  $\text{SbCl}_3$ . Ele encontrou que um aumento na concentração de  $\text{SbCl}_3$  provoca um aumento na condutividade elétrica e também na absorção dos filmes. Uma absorção considerável foi registrada na região do infravermelho. A absorção se estende para a região do visível, reduzindo a transmitância para valores entre 50% e 70%. A absorção observada é atribuída a elétrons livres, provenientes dos níveis doadores gerados pelo

Sb; estes elétrons fluem para a banda de condução do  $\text{SnO}_2$ .

INAGAKI e colaboradores<sup>(43)</sup> estudaram a dependência da condutividade com a temperatura para filmes de  $\text{SnO}_2$  com diferentes concentrações de Sb. Na figura 2.6 apresentamos os resultados obtidos; a concentração de antinômio que aparece na figura é a porcentagem em peso de  $\text{SbCl}_3$  dividida pela porcentagem em peso de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  na solução usada para depositar os filmes. Os autores também mediram a condutividade dos filmes abaixo de 100K e encontraram uma inclinação negativa.

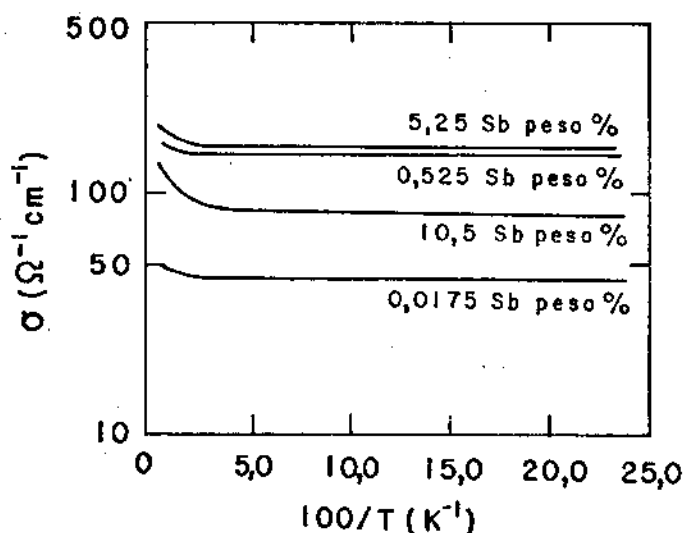


Figura 2.6 - Condutividade elétrica de filmes de  $\text{SnO}_2$  com diferentes concentrações de Sb como função do inverso da temperatura.<sup>(43)</sup>

ELLIOT e colaboradores<sup>(37)</sup> mediram a concentração de portadores para uma série de filmes de  $\text{SnO}_2$  : Sb como função da concentração de doadores. As disparidades encontradas foram atribuídas à presença de impurezas de Cl nas amostras, uma vez que os filmes foram crescidos por hidrólise de



uma solução de  $\text{SnCl}_2$ , à qual se adicionava  $\text{SnCl}_4$ .

ROHATGI e colaboradores<sup>(40)</sup> também estudaram filmes de  $\text{SnO}_2:\text{P}$  e obtiveram um valor mínimo de resistividade para um nível de dopagem igual a 5 moles %.

CARROL e SLACK<sup>(44)</sup> depositaram por vaporização filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com Sb. A resistividade aumentava dez ordens de grandeza quando a concentração de Sb aumentava de 1 mol % para 20 moles % em solução, por causa da perda de cristalinidade; tais filmes se comportavam como condutores amorfos. Para filmes não dopados a resistividade aumentava quatro ordens de grandeza com um tratamento térmico, devido à remoção de vacâncias de oxigênio. O tratamento térmico dos filmes crescidos com 20 moles % de Sb fazia decrescer a resistividade em dez ordens de grandeza, devido a uma restauração parcial da cristalinidade.

KULASZEWICZ e colaboradores<sup>(45)</sup> estudaram as propriedades de filmes de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  crescidos por vaporização como função do substrato utilizado e dos tipos e concentrações dos reagentes presentes durante o crescimento. Com a adição de catalisadores redutores obtiveram resistividade de folha entre  $10 - 10^5 \Omega/\square$  e transmitância em torno de 70%.

KULASZEWICZ<sup>(46)</sup> também depositou filmes de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  por hidrólise sobre substrato de vidro, usando um sistema que possui um vaporizador com movimento de rotação. Foi estudada a variação da resistência de folha e da espessura do filme como função da temperatura de deposição. Os melhores valores de condutividade obtidos foram para uma relação Sn:Sb entre 0,01 - 0,02 (g Sb)/(g Sn). O aumento da concentração de Sb nos filmes modificava a transmitância na região do ultra-

violeta e do visível, bem como reduzia a transmitância no infravermelho. A resistividade de folha decrescia com o aumento da temperatura de deposição ( $1509 \Omega/\square$  para  $T_s = 500^\circ\text{C}$  e  $60 \Omega/\square$  para  $T_s = 700^\circ\text{C}$ ) enquanto que a espessura dos filmes crescia com a temperatura ( $1700 \text{ \AA}$  para  $T_s = 500^\circ\text{C}$  e  $3700 \text{ \AA}$  para  $T_s = 700^\circ\text{C}$ ). A transmitância no infravermelho também decrescia com o aumento de temperatura de deposição.

SHANTHI e colaboradores<sup>(27)</sup> estudaram as propriedades óticas e elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$  obtidos por vaporização não dopados e dopados com Sb. Eles analisaram a dependência da mobilidade elétrica com a temperatura, a fim de estabelecer o mecanismo de condução. Utilizaram a teoria de Drude para analisar as propriedades óticas nas proximidades da frequência de plasma. Encontraram que o principal mecanismo de espalhamento dos elétrons livres era o espalhamento que ocorria nos contornos de grão, limitando a mobilidade dos portadores à temperatura ambiente para os filmes não dopados e dopado com 1,4 moles % de Sb. A banda de condução era não parabólica e se observou um deslocamento na borda de absorção com a variação da concentração de portadores, o que ocorria devido ao preenchimento de níveis de energia mais baixos por elétrons de condução. Com base na não parabolicidade das bandas de condução estabeleceram uma relação entre a energia e os vetores de onda, utilizando os dados experimentais.

MAUDES e RODRÍGUEZ<sup>(47)</sup> depositaram por vaporização filmes de  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  e estudaram a taxa de crescimento e a estrutura cristalina como funções dos parâmetros de deposição. Concluíram que a taxa de crescimento não dependia do tipo de substrato, concentração de dopante e tempo de deposi

ção e que a cristalinidade dos filmes dependia somente da temperatura do substrato.

KANEKO e MIYAKE<sup>(48)</sup> prepararam por vaporização filmes de  $\text{SnO}_2$  : Sb. A espessura variou entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 1,4  $\mu\text{m}$ . Utilizaram temperatura de substrato igual a 600°C e uma solução aquosa de  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{SbCl}_3$  (65:1 concentração em peso de Sn/Sb). Concluíram que: (a) as propriedades físicas dos filmes depositados sobre quartzo fundido e vidro de borosilicato são quase que as mesmas e independentes da espessura dos filmes. As propriedades dos filmes crescidos sobre vidro comum parecem ser afetadas por um componente ativo do substrato, especialmente para os filmes mais finos.

(b) a resistividade dos filmes sobre quartzo fundido e vidro de borosilicato é independente da espessura; no primeiro caso vale  $9,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  e no segundo caso  $8,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . A resistividade dos filmes mais espessos que 0,4  $\mu\text{m}$  e depositados sobre vidro comum é praticamente constante ( $\sim 1,8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ), enquanto que a resistividade dos filmes com espessura menor que 0,4  $\mu\text{m}$  aumenta com o decréscimo da espessura.

(c) a mobilidade Hall e a concentração de portadores dos filmes mais espessos que 0,5  $\mu\text{m}$  depositados sobre quartzo fundido e vidro de borosilicato independem da espessura do filme e são, respectivamente,  $9,6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  e  $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Os filmes com espessura menor que 0,5  $\mu\text{m}$  têm a mobilidade e concentração de portadores pouco dependentes da espessura. Os crescidos sobre vidro comum têm as propriedades acima mencionadas dependentes da espessura. A mobilidade varia de  $2,0 - 9,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  e a concentração de portadores va

ria de  $8,6 \times 10^{20} - 4,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,

(d) a banda proibida dos filmes depositados sobre quartzo fundido e vidro de borossilicato com espessuras entre  $0,225 \mu\text{m}$  e  $1,3 \mu\text{m}$  é independente da espessura, e é aproximadamente  $3,75 \text{ eV}$ . Mas o "gap" dos filmes crescidos sobre o vidro comum aumenta com o aumento da espessura indo de  $2,85 \text{ eV}$  até  $3,08 \text{ eV}$ .

A diversidade dos resultados apresentados não é de se estranhar uma vez que as propriedades óticas e elétricas dos filmes dependem do arranjo experimental utilizado e dos parâmetros envolvidos no processo de deposição (temperatura de substrato, fluxo do material, etc.).

#### 2.7 - Dioóxido de Estanho Dopado com Flúor

É de 1960 o primeiro trabalho, onde se relata a obtenção de filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com F. <sup>(28)</sup> Os filmes preparados por hidrólise de soluções alcoólicas de  $\text{SnCl}_4$  às quais se adicionava  $\text{NH}_4\text{F}$  possuíam condutividade máxima de  $5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e transmitância no visível em torno de 80%. A temperatura de deposição foi  $500^\circ\text{C}$  e a pressão de vaporização entre 3 atm e 5 atm.

VOROB'EVA e POLUROTOVA <sup>(49)</sup> depositaram filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  por vaporização, a partir de uma solução contendo 38% de acetato de estanho, 20-30% em peso de ácido acético e várias concentrações de  $\text{NH}_4\text{F}$ . O  $\text{NH}_4\text{F}$  se dissocia na solução, formando amônia e HF. Eles assumiram que durante o processo de crescimento dos filmes, o HF é introduzido na zona de reação. Eles mostraram que a adição de flúor reduz a resistividade dos filmes. Na figura 2.7 é apresentada a resistividade de superfície

( $R'_S$ ) como função da concentração de flúor na solução.

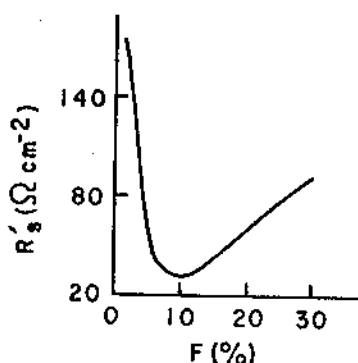


Figura 2.7 - Resistividade de superfície dos filmes de  $\text{SnO}_2$  como função da concentração de íons flúor.<sup>(49)</sup>

Primeiramente os autores estudaram os efeitos causados sobre a resistividade dos filmes quando se adicionava HCl à solução base. Analogamente ao observado para os filmes crescidos com HCl havia uma região de concentração ótima de dopante para os filmes crescidos com HF, como pode ser constatado na figura 2.7. Os autores concluíram que a adição de flúor é mais eficiente que a adição de cloro, do ponto de vista de reduzir a resistividade dos filmes. Eles explicaram este efeito com base nas propriedades químicas do flúor, ou seja, a afinidade eletrônica decresce do flúor para o iodo e os raios atômico e iônico crescem também na mesma direção.

O raio iônico do flúor (1,33 Å) é muito próximo do raio iônico do oxigênio (1,36 Å)<sup>(50)</sup>, o que é um aspecto importante para a substituição do oxigênio na rede cristalina. Os autores compararam os efeitos causados pelos diferentes halogênios: flúor, cloro, bromo e iodo, nas propriedades óticas e elétricas dos filmes de  $\text{SnO}_2$ . A concentração de cada halogênio foi

0,01% da concentração do Sn. Novamente obtiveram que a maior redução da resistividade de superfície ocorria quando se adicionava flúor aos filmes, de  $1000 \Omega\text{cm}^{-2}$  reduziu para  $36 \Omega\text{cm}^{-2}$ .

A transmitância praticamente não se modificou.

SKORNYAKOV e SURKOVA<sup>(51)</sup> estudaram a dependência com a densidade eletrônica da massa efetiva, mobilidade e condutividade de filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com F. Os filmes foram crescidos por pirólise. A quantidade de dopante, adicionada na forma de  $\text{NH}_4\text{F}$ , foi entre 1% e 2% em peso, porque estas concentrações geravam os melhores valores de condutividade. Os filmes, estudados por difração de elétrons e de raios X, possuíam uma estrutura policristalina. Os autores mediram a refletância dos filmes no infravermelho ( $1\mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$ ), medidas estas efetuadas à temperatura ambiente; com os resultados calcularam a massa efetiva, a mobilidade e a condutividade. Determinaram também a condutividade elétrica dos filmes e o coeficiente Hall à temperatura ambiente; estas duas quantidades foram utilizadas para calcular a mobilidade Hall. A densidade de portadores foi deduzida do coeficiente Hall, assumindo um fator de Hall igual a um, porque todas as amostras obedeciam a condição:  $E_f > 5kT$ , ou seja, forte degenerescência.

Verificaram que a massa efetiva dependia fortemente da densidade eletrônica (N), para valores de N maiores que  $(2-3) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Segundo os autores, o aumento da massa efetiva com o aumento da concentração de portadores era uma consequência da participação de elétrons pertencentes a sub-bandas de condução de maior energia no processo de condução. A primeira sub-banda estaria localizada a 0,3 eV acima do mínimo da banda de condução. Este valor calculado estaria mui-

to próximo do valor experimental igual a aproximadamente 0,6 eV. Segundo os autores, elétrons pertencentes a uma segunda sub-banda também participariam da condução, na mesma faixa de densidade de portadores acima mencionada, o que obviamente contribuiria para um aumento da massa efetiva.

Verificaram que a dependência da condutividade ( $\sigma$ ) com a densidade eletrônica (N) é da seguinte forma: há uma região onde cresce proporcionalmente a N, uma segunda região onde decresce quase três vezes para N entre  $5 \times 10^{20}$  e  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e uma terceira região na qual  $\sigma$  volta a crescer. O decréscimo da condutividade pode ser explicado formalmente por uma redução na mobilidade observada na mesma região de densidade de portadores. O máximo de condutividade pode ser explicado com base na observação de que existe uma concentração ótima de dopante à qual corresponderia uma densidade eletrônica entre  $(4-5) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . O máximo de mobilidade também é observado para concentrações de portadores nesta faixa. Segundo os autores as condições ótimas para o movimento dos elétrons se estabelecia quando eram preenchidas pelos átomos de flúor todas as vacâncias de oxigênio, o que reduzia o número de defeitos na rede cristalina. Uma introdução posterior de impurezas nesta rede compacta resultaria na ocupação de sítios intersticiais, os quais aumentariam o número de defeitos e provocariam um decréscimo na mobilidade.

IVANTSEV e KONYASHKINA<sup>(52)</sup> vaporizaram soluções alcoólicas de cloreto estânico sobre substratos de vidro aquecidos a  $560^\circ\text{C}$ . Os filmes de  $\text{SnO}_2$  assim produzidos foram dopados com Bi, In, Sb e F. Deste estudo preliminar concluíram que os filmes dopados com flúor possuíam a máxima refletância

na região do infravermelho. Segundo os autores o flúor substituiria os íons de oxigênio, substituição esta que acontecia devido à similaridade dos seus raios iônicos. Sendo uma impureza doadora, o flúor promoveria o aparecimento de elétrons adicionais que aumentariam bastante a condutividade dos filmes sem reduzir a transmitância dos mesmos. Foram preparadas então, amostras dopadas com diferentes concentrações de flúor (0,5% a 10% em peso). O flúor foi introduzido através dos seguintes compostos:  $\text{NH}_4\text{F}$ , ácido pentafluoracético, ácido trifluoracético e ácido hidrófluorídrico. Na figura 2.8 apresentamos as medidas de transmitância obtidas por esses autores como função de concentração de flúor.

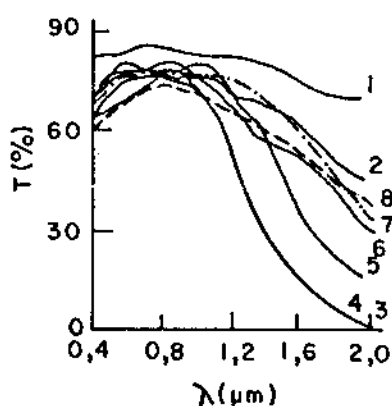


Figura 2.8 - Transmitância espectral dos filmes de  $\text{SnO}_2$  como função da concentração de flúor (em % peso):  
 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 1,5; 4) 2,0; 5) 3,0; 6) 4,0;  
 7) 5,0; 8) 10.<sup>(52)</sup>

Como podemos observar as concentrações de flúor mais efetivas estão entre 1,5% e 3%.



A análise dos filmes por microscopia eletrônica, usando réplicas de carbono, mostraram que os filmes possuíam inhomogeneidades. Para temperaturas de substrato entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $560^{\circ}\text{C}$ , a concentração de flúor não afetava o tamanho de grão cristalino, nem o tipo de substrato modificava a estrutura dos filmes. O principal fator que afetava o tamanho de grão era a espessura dos filmes; com o aumento de espessura se observava a coalescência de glóbulos. A condutividade elétrica em princípio crescia com a espessura, passava por uma região onde se tornava constante e depois voltava a crescer com o aumento da espessura. Esta última região vinha acompanhada de um decréscimo linear no valor da transmitância ótica.

Os filmes de  $\text{SnO}_2$  assim produzidos, que podem ser utilizados como filtros de infravermelho, têm concentração de portadores de  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mobilidade de  $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , espessura de  $0,32 \mu\text{m}$  e um índice de refração igual a 1,9.

MANIFACIER e colaboradores<sup>(5,53)</sup> estudaram filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  obtidos por vaporização. Uma corrente de aerosol contendo uma solução alcoólica de  $\text{SnCl}_4$ , mais dopante, era vaporizada através de um forno aquecido à temperatura  $T_1$  sobre um substrato aquecido à temperatura  $T_2$ . O gás portador escolhido foi o nitrogênio, que além de fornecer os melhores resultados, é o mais barato. O flúor foi introduzido através dos compostos ácido trifluoracético ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) e fluoreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). As temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , bem como a composição da solução foi otimizada para oferecer os maiores valores de transmitância e resistividade. Os melhores resultados foram obtidos com uma solução cujas concentrações em peso eram:

$\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	:	0,329
$\text{H}_2\text{O}$	:	0,329
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	:	0,329
$\text{NH}_4\text{F}$	:	0,013

Os substratos utilizados foram vidro de borossilicato, a maioria das medidas foram feitas com os filmes crescidos sobre vidro, e quartzo para as medidas óticas na região do ultravioleta. O fluxo de gás utilizado foi 3l/min e o tempo de vaporização foi de 3 min. As temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  otimizadas foram, respectivamente,  $560^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ . Eles estudaram a estrutura e a composição química dos filmes por diferentes técnicas: difração de elétrons, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS). Para todas as concentrações de dopante e temperaturas de substratos utilizadas ( $T_2 > 350^\circ\text{C}$ ) os filmes possuíam uma estrutura policristalina, apresentando uma orientação preferencial de crescimento na direção [200], orientação esta mais pronunciada para temperaturas de substrato maiores. Foram observados anéis pertencentes ao  $\text{SnO}_2$  e ao  $\text{SnO}$ . A fase  $\text{SnO}$  é observada, mesmo sendo o  $\text{SnO}_2$  mais estável que o  $\text{SnO}$  entre 300K e 1500K. A análise da quantidade de flúor presente nos filmes de  $\text{SnO}_2$  : F medida por emissão fluorescente de raio X num microscópio eletrônico de varredura apresentou dificuldades. Segundo os autores, sendo o flúor um elemento muito leve, a taxa de emissão de raios X é baixa. Para as camadas com os mais baixos valores de resistividade a concentração em peso de  $\text{NH}_4\text{F}$  na solução era de apenas 1,3%, o que corresponde a uma relação atômica F:Sn de 38%. A concentração atômica F/Sn encontrada nos filmes era menor que uns poucos por cento. Os autores pressupõem que nas

temperaturas de crescimento dos filmes ocorre a decomposição do flúor para formar compostos como o HF.

A análise por espectroscopia de massa de íons secundários dos filmes crescidos sobre lâminas de vidro de borosilicato foi feita numa profundidade de 600 Å dentro da camada de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , cuja espessura era de 4200 Å. Observou-se a contaminação do filme com boro, sódio, alumínio, potássio, silício e óxidos destes materiais provenientes do substrato.

Os autores estudaram as propriedades elétricas dos filmes relacionando-as com a concentração de impurezas e o grau de estequiometria dos filmes. Foram feitas medidas de efeito Hall entre 7K e 350K para determinar o valor da concentração de portadores  $N$  e mobilidade  $\mu_H$ . Os valores de espessura ( $t$ ) foram obtidos das medidas de transmitância. Na tabela 2.4 estão apresentadas as propriedades dos filmes sem dopante e dopados com F que possuíam os mais baixos valores de resistividade e a mais alta transmitância ótica.

A alta concentração de portadores ( $N \sim 10^{21}$ ), obtida para o filme dopado, indica que o semiconductor é fortemente degenerado. As medidas foram feitas para amostras com espessura acima de 0,15  $\mu\text{m}$ ; nenhuma dependência da mobilidade com a espessura foi observada. Nota-se uma pequena dependência da mobilidade com a concentração de F, portanto, a variação da resistividade se deve principalmente à variação da concentração de portadores. Os valores da resistividade e do coeficiente Hall ( $R_H = 1/Ne$ ) não variaram numa faixa de temperaturas entre 9K e 350K para as amostras dopadas com  $N > 6 - 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Medidas feitas em amostras com concentrações mais baixas ( $N \sim 5 - 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) mostraram uma de-

Tabela 2.4

Propriedades óticas e elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2:\text{F}$ <sup>(53)</sup>

	$\text{SnO}_2$	$\text{SnO}_2 : \text{F}$
$T_1$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	560	560
$T_2$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	460	500
$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	85	10,6
$t$ ( $\mu\text{m}$ )	0,59	0,53
$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$50 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$
$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$9,5 \times 10^{19}$	$1,05 \times 10^{21}$
$\mu_H$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	13	10,6
Transmitância	80 - 90%	85% ( $\lambda=0,5\mu\text{m}$ )
(%)	( $\lambda = 0,5 - 2 \mu\text{m}$ )	86% ( $\lambda=1,1\mu\text{m}$ )
(%)	Efeitos de interferência	13% ( $\lambda= 2\mu\text{m}$ )

pendência do tipo  $\mu_H \sim T^{0,5-1}$ , entretanto a pequena variação da concentração de portadores com a temperatura não foi suficiente para se determinar uma energia de ativação.

As amostras submetidas a um tratamento térmico em temperaturas muito altas apresentaram mudanças irreversíveis. Não foram usadas temperaturas superiores a  $500^{\circ}\text{C}$ , porque os filmes se deterioravam devido à difusão de íons alcalinos do substrato. Na tabela 2.5 são apresentados os resultados de um tratamento térmico sequencial em duas amostras.

O aquecimento do filme de  $\text{SnO}_2$  sem dopante em atmosfera oxidante provoca um aumento na resistividade. Este

Tabela 2.5

Variação da resistência de folha ( $R_s$ ) durante um aquecimento em ar e argônio<sup>(53)</sup>.

Aquecimentos sucessivos	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> :F
Valor inicial de $R_s$ ( $\Omega/\square$ )	110	10
(1) Em Argônio 1 hora T=400°C	90	10
(2) Em ar 1 hora T=400°C	140	10
(3) Em Argônio 1 hora T=400°C	90	10
(4) Em Argônio 1 hora T=400°C	90	10

efeito se deve à oxidação dos filmes, removendo as vacâncias de oxigênio; os íons de cloro presentes no filme seriam responsáveis pela alta condutividade remanescente. Um aquecimento posterior em vácuo ou atmosfera inerte provocou um decréscimo na resistividade, o que corresponde a um aumento na concentração de portadores. Além disso, os ciclos eram reversíveis. Para as amostras de SnO<sub>2</sub>:F fortemente dopadas não se notou

nenhuma variação da resistividade devido ao tratamento térmico em ar ou Argônio. Neste caso, a concentração de portadores se devia à presença de flúor substitucional nas vacâncias de oxigênio.

As propriedades óticas foram estudadas medindo-se a transmitância entre  $\lambda = 0,25 \mu\text{m}$  e  $\lambda = 3 \mu\text{m}$  e a refletância entre  $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$  e  $\lambda = 50 \mu\text{m}$ . Os filmes com resistência de folha maior que  $10 \Omega/\square$  possuíam transmitância entre 85% e 90% para comprimentos de onda entre  $0,4 \mu\text{m}$  e  $1,5 \mu\text{m}$ . O índice de refração como função do comprimento de onda foi determinado para os filmes mais espessos e os valores variaram entre 1,87 e 1,92 tanto que os filmes sem dopante como para os filmes dopados. As medidas de transmitância das amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  na região do ultravioleta mostraram uma variação na borda de absorção entre 3,65 eV e 3,85 eV. Nenhuma banda de absorção foi detectada nas medidas de refletância na região do infravermelho ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Os autores terminam o artigo avaliando as possibilidades de utilização destes filmes para a conversão fotovoltaica ou fototérmica da energia solar. Os resultados experimentais com células solares de  $\text{Si}(n) - \text{SnO}_2:\text{F}$  apresentaram uma tensão de circuito aberto ( $V_{\text{OC}}$ ) em torno de 300 - 350 mV, sob condição AM1. Camadas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  também podem ser utilizadas como refletores de infravermelho na tecnologia de fabricação de coletores solares planos. As vantagens apresentadas foram: (a) filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  são mais baratos de serem produzidos que filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , também estudadas pelos autores, (b) o método de deposição por vaporização é simples, barato e pode ser facilmente adaptado para aplicações industriais.

SIMONIS e colaboradores<sup>(54)</sup> estudaram filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com antimônio e flúor para a utilização como camadas seletivas.

A seletividade espectral foi otimizada usando a teoria de Drude. Esta teoria se baseia num modelo de elétron livre, com o qual é possível calcular a refletância espectral como função das propriedades elétricas do material condutor. Verificaram a validade do modelo medindo a refletância, o coeficiente Hall e a condutividade elétrica dos filmes. Mostraram que o modelo de Drude podia ser utilizado para otimizar a seletividade espectral de filmes de  $\text{SnO}_2$ . Ambos, teoria e experimento indicaram que os melhores resultados são obtidos para filmes com densidade eletrônica em torno de  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mobilidade maior que  $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e espessura superior a  $0,5 \mu\text{m}$ . Estas condições foram obtidas para os filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  crescidos por vaporização de uma solução a base de cloreto de estanho, água, álcool e  $\text{NH}_4\text{F}$  (100 moles%). As temperaturas otimizadas de preparação estavam entre  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ . A aplicação de um filme de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  sobre um substrato de aço com enamel preto forneceu um absorvedor seletivo com absortância solar de 0,92 e emitância térmica de 0,15. A estabilidade térmica era boa para temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ . Além disso, a simplicidade da técnica de preparação associada às boas propriedades mecânicas e químicas deste sistema  $\text{SnO}_2:\text{F}$ /enamel preto o tornam atraente para aplicações em coletores solares.

POMMIER e colaboradores<sup>(55)</sup> desenvolveram um sistema para a deposição por vaporização, no qual era possível controlar os parâmetros que afetavam a deposição das camadas, em áreas iguais a  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ . O vaporizador se movia sobre o substrato, que era aquecido entre  $200^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ . A solução

era vaporizada através de um fluxo de nitrogênio. A espessura dos depósitos era controlada observando-se as ordens de interferência que apareciam nos filmes; desta forma podia-se modificar vários parâmetros, tais como a velocidade da solução, a concentração de dopante e a temperatura de substrato, mantendo a espessura constante. Os autores depositaram filmes de óxido de índio dopados com estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) e filmes de dióxido de estanho dopados com flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). As camadas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  possuíam espessura de  $0,5 \mu\text{m}$ ; os filmes refletiam predominantemente a cor vermelha, o que corresponde a interferências de terceira ordem. Os melhores resultados foram obtidos com uma solução contendo 5g a 10g de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em  $100 \text{ cm}^3$  de metanol. A condutividade dos filmes aumentava à medida que se adicionava  $\text{NH}_4\text{F}$  à solução base, até que um valor constante era atingido, correspondente a 0,2g de  $\text{NH}_4\text{F}$  em 100 ml de metanol. A transmitância mudava muito pouco com a concentração de dopante, com 0,5g de  $\text{NH}_4\text{F}$  aparecia uma cor ligeiramente esbranquiçada nos filmes. A temperatura de substrato que forneceu o melhor valor para a resistência de folha foi  $400^\circ\text{C}$ . As variações no fluxo de solução mostraram que a resistência de folha decrescia até que se estabilizava para um fluxo igual a  $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Este valor não devia ser excedido, porque, para fluxos maiores, aparecia uma cor esbranquiçada, diminuindo substancialmente a transmitância dos filmes. Usando as condições ótimas obtiveram uma transmitância de 85% e uma resistividade de  $4,6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ , resultados estes reprodutíveis; os parâmetros correspondentes à obtenção de camadas com propriedades otimizadas foram: temperatura de substrato igual a  $400^\circ\text{C}$ , concentração de dopante F:Sn igual a 0,5 at% e fluxo de solução



igual a  $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

BLANDENET e colaboradores<sup>(56)</sup> utilizaram um método de vaporização ultrassônico para produzir coberturas metálicas. Este método patenteado na França e em outros países é conhecido pelo nome de processo "Pyrosol", ou seja, a pirólise de um aerosol. No caso da deposição de um filme fino sobre vidro, os produtos utilizados foram soluções contendo sais metálicos. O aerosol desta solução era transportado pelo gás portador até as proximidades da superfície do substrato onde era decomposto por pirólise. A vantagem deste método é que o fluxo de gás independe do fluxo do aerosol. Para se obter o aerosol focalizava-se um feixe de ultra-som muito intenso, entre aproximadamente 0,1 - 1 MHz, próximo a superfície do líquido. As vibrações provocavam a formação do aerosol, o qual dependia da natureza do líquido e da frequência e intensidade do feixe de ultra-som. O diâmetro médio das gotas, quando se utilizava alguns MHz era menor ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) que no método de vaporização convencional (5 - 30  $\mu\text{m}$ ). Além disso, a distribuição de tamanhos era mais concentrada, o que permitia obter filmes mais uniformes. Obtiveram para um filme de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  depositado por este processo com uma espessura de 3.000 Å, resistividade de  $0,6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  e transmitância de 84% para  $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$ . A concentração de dopante foi 25%.

DE WAAL e SIMONIS<sup>(57)</sup> estudaram as propriedades elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  crescidos por vaporização e observaram as variações causadas por um aquecimento a vácuo e em ar sobre estas propriedades. Eles obtiveram filmes com resistividade da ordem de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , mobilidade de  $40 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  e concentração de portadores de aproximadamente  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

O aquecimento das amostras no vácuo afetou a mobilidade e a densidade de elétrons nas amostras.

SHANTHI e colaboradores<sup>(58,59)</sup> estudaram os efeitos da dopagem com antimônio, flúor e antimônio mais flúor sobre as propriedades óticas, elétricas e estruturais de filmes de  $\text{SnO}_2$  crescidos por vaporização. Utilizaram para preparar os filmes uma solução alcoólica de  $\text{SnCl}_4$  e substratos de vidro. Os melhores valores de condutividade elétrica e transmitância na região do visível foram obtidos para temperaturas de substrato iguais a aproximadamente  $540^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  e  $400-450^\circ\text{C}$  para os filmes dopados com antimônio, flúor e antimônio mais flúor, respectivamente. Foram preparados diversos filmes nas temperaturas acima mencionadas, para os quais se variou a concentração de dopante. Duas séries de amostras dopadas com antimônio mais flúor foram crescidas nas seguintes condições: série A-1,4 moles%  $\text{SbCl}_3$  e série B-65 moles%  $\text{NH}_4\text{F}$ , respectivamente, variando o F e Sb. A espessura dos filmes dopados somente com antimônio era cerca de  $3500\text{Å}$ , enquanto que a espessura dos filmes dopados com flúor e antimônio mais flúor variou entre  $4500\text{Å}$  e  $6000\text{Å}$ . A composição dos filmes foi determinada por espectroscopia Auger. Os filmes dopados com 65 at.% F:Sn em solução apresentaram apenas uma concentração de 1,7 at.% F:Sn. Segundo os autores é provável que ocorra a decomposição térmica de produtos do  $\text{NH}_4\text{F}$ , os quais escapam para a atmosfera, durante o processo de crescimento dos filmes. A concentração de Sb nos filmes era cerca de 5% a 50% da concentração de Sb na solução. As medidas do perfil em profundidade do sinal Auger revelaram que as concentrações de Sn, O, Cl e os respectivos dopantes permaneciam constantes dentro do filme. Os filmes sem dopante e dopados possuíam uma estrutura policristali-

na igual à do  $\text{SnO}_2$ ; não verificaram alteração nos parâmetros de rede como função da dopagem. Verificaram por difração de elétrons mudanças na orientação preferencial de crescimento dos filmes à medida que se aumentava a concentração de flúor na solução. O tamanho de grão foi avaliado em torno de 250 Å para os filmes não dopados e em torno de aproximadamente 400 Å para os filmes dopados; não se verificou qualquer alteração no tamanho de grão devido a um aumento da dopagem de flúor. As fotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicaram que a rugosidade da superfície diminui com a temperatura de deposição e a concentração de dopante.

As medidas de efeito Hall mostraram que todos os filmes dopados eram do tipo n e que a concentração de portadores era da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Em particular, para os filmes dopados com flúor, a concentração de portadores aumentava até atingir um patamar que correspondia a uma concentração em torno de  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e não dependia da temperatura entre 85K e 435K. A mobilidade também crescia até atingir um patamar à medida que crescia a concentração de flúor em solução, os maiores valores de mobilidade se localizavam entre  $20 - 25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . O comportamento da mobilidade foi explicado considerando-se apenas o espalhamento que ocorre nos contornos de grão. A presença de átomos de flúor tem como resultado a redução da barreira de potencial nos contornos de grão, devido ao aumento do tamanho de grão com a dopagem.

A transmitância dos filmes foi medida para comprimentos de onda entre 0,4  $\mu\text{m}$  e 1,0  $\mu\text{m}$  e a refletância dos filmes foi medida na região do infravermelho. Para os filmes dopados com flúor, com o aumento da adição do dopante, a re-

sistência de folha diminui, enquanto que a refletância aumenta. A concentração de portadores também aumentou com a dopagem. O nível de dopagem considerado ótimo foi 65 at.% F:Sn. A teoria de Drude foi utilizada para interpretar as propriedades óticas dos filmes na região do infravermelho próximo. A massa efetiva calculada para os filmes dopados com F variou entre  $(0,31 - 0,33)m_e$ . A borda de absorção determinada a partir das medidas da transmitância na região do ultravioleta aumentava à medida que aumentava a concentração de portadores. Observou-se a predominância de transições diretas (o quadrado do coeficiente de absorção é proporcional à energia do fóton). Os filmes dopados com flúor forneceram as mais baixas resistividades ( $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) e a maior transmitância ótica na região do visível ( $\sim 80\%$ ).

GROSSE e colaboradores<sup>(60)</sup> cresceram por vaporização filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com flúor. Utilizaram dois tipos de sistemas de deposição, um no qual o crescimento do filme era feito com exposição à atmosfera ambiente e o outro fechado, no qual era possível controlar a mistura dos gases na superfície do substrato. Em ambos os casos utilizou-se uma solução base de acetato butílico 83% e cloreto estânico 17%. O gás portador era nitrogênio ou argônio. O substrato era vidro de borossilicato e a espessura dos filmes era cerca de  $0,3 \mu\text{m}$ . No sistema aberto o vaporizador, junto com o sistema de exaustão, se moviam periodicamente no plano x-y sobre um substrato com área total de  $7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ . Os filmes foram depositados às temperaturas de substrato de  $400^\circ\text{C}$ ,  $470^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ . A espessura era controlada, medindo-se a refletância do filme em  $\lambda = 0,56 \mu\text{m}$ . Uma solução aquosa de HF era adicionada à solução base. No sistema fechado, a área total de

substrato era 5 cm x 5 cm. Uma corrente de gás adicional ( $N_2 - O_2$ ) era continuamente introduzida no sistema, para se conseguir um fluxo maior dentro do reator. Introduzia-se também um composto gasoso contendo flúor, misturado com argônio. Utilizaram temperaturas de substrato iguais a  $470^{\circ}C$  e  $600^{\circ}C$ .

Os efeitos da temperatura de deposição e da concentração de dopante sobre as propriedades dos filmes de  $SnO_2$ : F foram estudados por difração de raios X, medidas de efeito Hall à temperatura ambiente, medidas de condutividade e de transmitância e refletância na faixa espectral entre  $0,3 \mu m$  a  $50 \mu m$ .

A análise por difração de raios X mostrou que todos os filmes eram policristalinos. Os filmes vaporizados no sistema aberto tinham uma orientação preferencial de crescimento na direção  $[200]$ . Este tipo de textura não foi observada para os filmes crescidos no reator fechado. Em todos os filmes a largura a meia altura dos picos de Bragg decrescia com o aumento da temperatura de deposição, indicando que o tamanho dos grãos cristalinos aumentava.

Fotografias tiradas no microscópio eletrônico de varredura mostraram que o tamanho de grão crescia com a espessura dos filmes, para amostras preparadas à mesma temperatura; o tamanho de grão era tipicamente da ordem da espessura dos filmes ( $0,3 \mu m$  para os filmes crescidos no reator fechado).

A concentração e a mobilidade dos portadores foram determinadas por efeito Hall e medidas de condutividade. Para se obter os valores máximos de condutividade, todas as amostras crescidas no sistema aberto foram submetidas a um tratamento térmico numa atmosfera redutora. As amostras foram

aquecidas com um fluxo de gases contendo 80% de  $N_2$  e 20% de  $H_2$ ; a temperatura era aumentada numa proporção de  $10-15^\circ C \text{ min}^{-1}$ , medindo-se concomitantemente a resistividade dos filmes. A resistividade em princípio decrescia de um fator aproximadamente igual a 2, aumentando em seguida, devido à decomposição do  $SnO_2$ . Quando se alcançava a resistividade mínima (geralmente a  $400^\circ C$  depois de 30 min de aquecimento), o aquecimento era interrompido e a amostra era resfriada até atingir a temperatura ambiente. A mobilidade das amostras produzidas no sistema aberto era independente da concentração de portadores, mas aumentava de um fator entre 1,3 e 1,5 com o tratamento térmico. A concentração de portadores também aumentava com o aquecimento, aumento este mais pronunciado para as amostras com níveis de dopagem mais baixos.

A resistividade dos filmes crescidos no sistema fechado decrescia de  $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  para  $0,4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  com o aumento da temperatura de deposição (de  $450^\circ C$  para  $680^\circ C$ ), quando se introduzia no reator um composto gasoso a base de flúor. Em contraste com as amostras crescidas no sistema aberto, estes filmes não podem ser afetados pelo tratamento térmico em atmosfera redutora. Tanto a concentração de portadores quanto a mobilidade cresceram com o aumento da temperatura de deposição. A concentração de portadores saturou a  $600^\circ C$  ( $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), mesmo com uma concentração maior de flúor na mistura gasosa não se verificou mudanças na densidade de portadores.

As propriedades óticas das amostras foram estudadas através das medidas de transmitância e refletância dos filmes. A transmitância foi medida entre  $0,3 \mu m$  e  $3 \mu m$  e a refle

tância entre 0,3  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  a refletância na região do infravermelho crescia à medida que aumentava a concentração de portadores, donde concluíram que as constantes óticas dos filmes mais dopados eram determinadas principalmente pela contribuição dos portadores livres. A resistividade das amostras crescidas à atmosfera ambiente decrescia com a frequência ( $\omega$ ) da forma  $\omega^{-3/2}$ , o que é característico de um espalhamento devido a impurezas ionizadas. A resistividade das amostras crescidas no reator fechado apresentou um decréscimo com a frequência muito mais abrupto que uma variação do tipo  $\omega^{-3/2}$ . Este comportamento podia ser explicado com base no aparecimento de um potencial causado por impurezas neutras.

GARCIA e colaboradores<sup>(61)</sup> produziram células solares do tipo semicondutor/isolante/semicondutor a partir da deposição de uma camada de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  sobre silício monocristalino do tipo n com uma superfície texturada. A corrente foto gerada por estas células era maior que a corrente obtida em células fabricadas sobre silício com uma superfície polida. Obtiveram um acréscimo de 20%. A camada de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$  de espessura era depositada por vaporização de uma solução hidroalcoólica de tetracloreto de estanho com porcentagens em peso de fluoreto de amônia entre 1% e 2%. As resistividades mais baixas foram obtidas com temperatura de substrato por volta de 500°C. Utilizaram uma taxa de deposição alta. A resistividade dos filmes, crescidos sobre substrato de vidro, era tipicamente  $7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ .

## 2.8 - Síntese da Revisão Bibliográfica

Os métodos comumente utilizados para a deposição de filmes de óxidos semicondutores transparentes são a vaporização, a deposição química de vapor, a evaporação e a pulverização catódica. Se observa na literatura, que filmes de um mesmo material crescidos pelo mesmo processo de deposição apresentam propriedades físicas diferentes, isto porque são muitos os parâmetros envolvidos no crescimento que afetam suas propriedades. Estes parâmetros vão desde a geometria da montagem experimental, passam pelas variáveis que controlam o crescimento dos filmes, e incluem também o tipo de substrato e os materiais utilizados na deposição dos filmes. Nesta síntese pretendemos rever os melhores resultados relativos às propriedades óticas e elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$  não intencionalmente dopados e dopados com diferentes elementos obtidos pelo método de deposição por vaporização. Esta técnica de crescimento é capaz de produzir filmes com propriedades comparáveis ou melhores que as outras técnicas de deposição acima mencionadas.

Nas tabelas 2.6 e 2.7 abaixo  $t$  representa a espessura dos filmes,  $\rho$  a resistividade,  $\mu$  a mobilidade,  $N$  a concentração de portadores,  $\tau$  a transmitância média no visível e  $T_s$  a temperatura de substrato.

Tabela 2.6  
Propriedades óticas e elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$  não intencionalmente dopados e dopados obtidos por vaporização

Amostra	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\tau$ (%)	Ref.
$\text{SnO}_2$	0,1	$1 \times 10^{-3}$	10-50	$1,0 \times 10^{20}$	80	(28)
$\text{SnO}_2$ :Sb (65:1% peso Sn:Sb)	-	$8,6 \times 10^{-4}$	9,6	$7,0 \times 10^{20}$	-	(48)



Tabela 2.7

Propriedades óticas e elétricas de filmes vaporizados de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ 

Concentração do dopante	$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) $T$ (%)	Ref.
-	500	>3	$2 \times 10^{-4}$	-	-	80 (28)
0,01 at.% F:Sn	500-650	-	*	-	-	80 (49)
(1-2)% peso	-	0,3-1,1	$5,5 \times 10^{-4}$	20	$(4-5) \times 10^{20}$	- (51)
(1,5 - 3)% peso	560	0,32	-	20	$6 \times 10^{20}$	75 (52)
38 at.% F:Sn	500	0,53	$5,6 \times 10^{-4}$	10,6	$1,05 \times 10^{21}$	85 (53)
100 moles %	500-600	0,5	-	>40	$3 \times 10^{20}$	- (54)
0,5 at.% F:Sn	400	0,5	$4,6 \times 10^{-4}$	-	-	85 (55)
25 at. % F	300-500	0,3	$0,6 \times 10^{-3}$	-	-	84 (56)
-	-	0,7	$\sim 10^{-3}$	40	$3 \times 10^{20}$	- (57)
65 at.% F:Sn	400	0,45-0,6	$\sim 4,7 \times 10^{-4}$	20-25	$5 \times 10^{20}$	80 (58, 59)
(0,7-30) moles %	400-550	0,3	$1 \times 10^{-2}$ - $1 \times 10^{-3}$	10-20	$(2-6) \times 10^{20}$	80 (60)
"sistema fechado"	450-680	0,3	$1 \times 10^{-3}$ - $4 \times 10^{-4}$	10-40	$(2-6) \times 10^{20}$	80 (60)
(1- 2) % peso	500	-	$7 \times 10^{-4}$	-	$(2-6) \times 10^{20}$	- (61)

(\*) resistividade por unidade de área de  $36 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 

Na tabela 2.7 apresentamos todos os trabalhos sobre filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  encontrados na literatura até o ano de 1983. Coincidentemente todos os filmes foram produzidos por vaporização. O material base utilizado na maioria dos trabalhos para introduzir o flúor nos filmes foi  $\text{NH}_4\text{F}$ . Na referência (52) cita-se a utilização de outros reagentes além de  $\text{NH}_4\text{F}$ , a saber:  $\text{CF}_5\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  e  $\text{HF}$ . Na referência (60) os autores utilizaram  $\text{HF}$ . Na referência (53) foi utilizado o  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

Comparando os resultados que aparecem na literatura, o dióxido de estanho dopado com flúor parece ser um dos mais promissores materiais semicondutores transparentes. Além disso,

se compararmos os preços dos reagentes envolvidos na deposição do dióxido de estanho com os preços dos reagentes de índio, temos mais um ponto a favor dos filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . Associado a todos estes fatos temos ainda a possibilidade de obter estes filmes por vaporização, que dentre os métodos utilizados, é o mais simples, envolve menores custos e pode ser facilmente transplantado para a escala industrial.

Na revisão bibliográfica apresentada por CHOPRA e colaboradores<sup>(6)</sup> há tabelas detalhadas nas quais se comparam as propriedades óticas e elétricas dos mais promissores condutores transparentes obtidos pelos diferentes métodos encontrados na literatura.

## CAPÍTULO 3

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1- Introdução

Utilizamos o método de deposição por vaporização para crescer nossas amostras de dióxido de estanho não intencionalmente dopadas e dopadas com flúor. As vantagens apresentadas por este método, discutidas no capítulo 2, são: a simplicidade da montagem experimental, o baixo custo do equipamento, a facilidade em depositar filmes com boas propriedades óticas e elétricas e em particular, a possibilidade de utilizar filmes crescidos por vaporização em dispositivos semicondutores para a conversão fotovoltaica da energia solar.

Todas as amostras foram crescidas no Laboratório de Conversão Fotovoltaica do Instituto de Física da UNICAMP.

Da literatura sabe-se que o dióxido de estanho na forma de filme fino depositado por vaporização possui boas propriedades de transparência e condutividade. Além disso, o baixo custo de compostos de estanho, comparados com compostos a base de índio, se constitui em mais uma vantagem para a sua utilização frente ao  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Dopamos nossos filmes de dióxido de estanho com flúor na tentativa de obter menores valores de resistividade, sem perda da transmitância ótica. Estudamos as propriedades estruturais dos filmes de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  por difração de raios X e relacioná-las com as propriedades óticas e elétricas, uma vez que na literatura se encontra documentada

a existência de uma variação do grau de cristalinidade como função da concentração de dopante (44, 49, 59, 62).

Nas seções subseqüentes apresentaremos o processo utilizado para a deposição dos filmes, bem como as medidas efetuadas para caracterizar as amostras produzidas.

### 3.2 - Processo de Vaporização

Na Figura 3.1 temos um desenho esquemático da montagem experimental utilizada para depositar os filmes de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ .

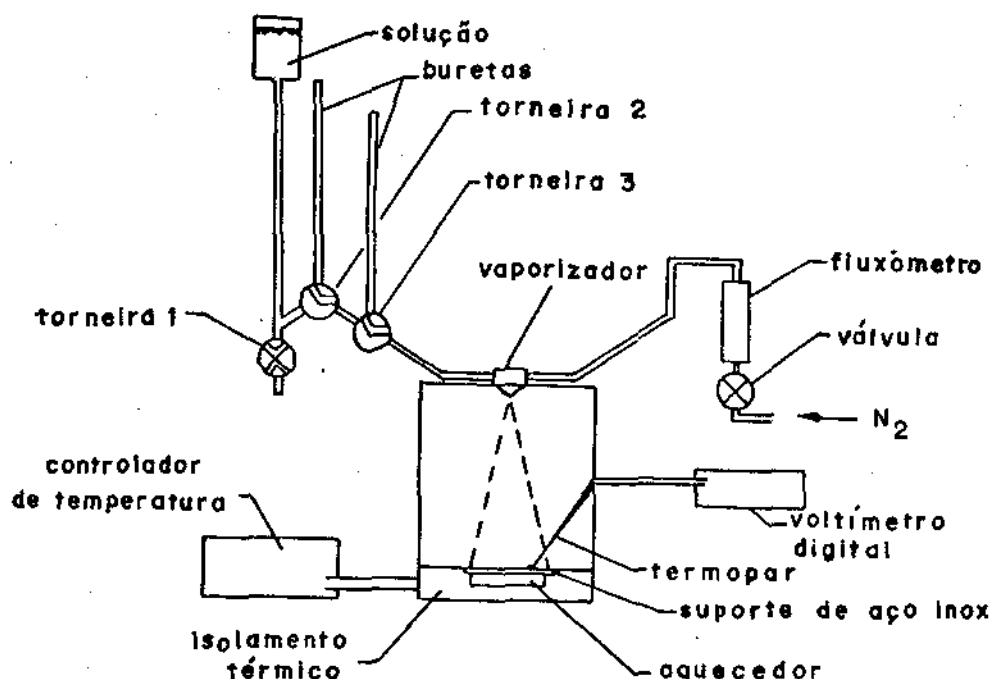


Figura 3.1 - Sistema de vaporização (8)

A solução a ser vaporizada é introduzida num reservatório acoplado a uma bureta graduada de volume total igual a 25 ml. Entre a bureta contendo a solução e o vaporizador há uma outra bureta graduada, cuja função é a de vaporizar somente o solvente da solução (no caso, etanol absoluto) duran

te o aquecimento do substrato. Quando é atingida a temperatura desejada para o crescimento do filme a torneira 3 é posicionada no sentido de permitir que a solução atinja o vaporizador da Spraying Systems Co., modelo air atm. 1/45. O gás portador, no caso  $N_2$  super seco, é introduzido no vaporizador por uma válvula agulha acoplada a um fluxômetro.

O substrato é aquecido através de um aquecedor de resistência conectado a um controlador de temperatura, construído no Laboratório de Conversão Fotovoltáica, capaz de variar a temperatura de  $2^\circ C$  em  $2^\circ C$ . A chapa de aço inox sobre a qual se coloca o substrato tem um diâmetro de aproximadamente 17 cm. A temperatura do substrato é também controlada por um termopar associado a um multímetro digital marca Keithley modelo 177. O termopar de cromel-alumel é colocado sobre um substrato idêntico ao substrato sobre o qual se quer crescer o filme. Se a temperatura registrada no multímetro digital diferir da temperatura desejada, o controlador é ajustado até que se atinja o valor pré-determinado. Observamos uma variação máxima de temperatura durante a deposição dos filmes de  $\pm 5^\circ C$ .

Tanto o substrato quanto o seu similar sobre o qual se localiza o termopar são situadas de maneira a que o fluxo de aerosol sobre eles seja o mais homogêneo possível. Para se determinar a região na qual o aerosol é mais homogêneo vaporiza-se cerca de 15 ml de solução sobre o suporte de aço inox e se observa a coloração. Anéis concêntricos de diferentes cores são formados sobre a chapa, restando uma região central circular com um diâmetro de aproximadamente 3 cm de uma única cor. É sobre esta região central que são colocados o substrato e o suporte do termopar.

A distância vaporizador-substrato para este arranjo descrito na Figura 3.1 é 32 cm. O sistema que contém o vaporizador está localizado dentro de uma capela com exaustão, porque gases tóxicos como o HCl são liberados durante o crescimento dos filmes.

Uma vez que se determina a região homogênea do aerosol, fecha-se a torneira 3 e espera-se o restante de solução que fica no vaporizador ser eliminado. Coloca-se então o substrato cuidadosamente sobre a chapa de aço inox para que este não se quebre devido à brusca mudança de temperatura. É necessário que o suporte de inox seja previamente aquecido para que ocorra a deposição do  $\text{SnO}_2$  sobre ele quando se determina a região homogênea; usualmente utiliza-se temperaturas em torno de  $220^\circ\text{C}$ . O substrato é introduzido no sistema sob um fluxo de etanol absoluto próximo ao fluxo de solução a ser utilizado para depositar o filme. A vaporização do etanol durante o aquecimento do substrato evita o aparecimento de um gradiente de temperatura no momento inicial de crescimento do filme, o que pode provocar a deposição das primeiras camadas a uma temperatura inferior à temperatura desejada. Utilizando uma bureta adicional contendo somente etanol absoluto conseguimos eliminar este problema.

Quando a temperatura pré-estabelecida é atingida a torneira 3 é posicionada de tal maneira a permitir o escoamento da solução para o vaporizador.

### 3.3 - Preparação de Amostras

#### 3.3.1 - Preparação de Amostras de SnO<sub>2</sub>, sem dopar, Sobre Diferentes Substratos

É sabido que as propriedades do substrato influenciam as propriedades elétricas de filmes de óxidos condutores transparentes (seção 2.4.2). Numa primeira etapa do nosso trabalho, avaliamos a influência do substrato sobre as propriedades estruturais de filmes de dióxido de estanho não intencionalmente dopados como também estudamos a variação do grau de cristalinidade destes filmes como função da temperatura de deposição.

Foram crescidas amostras de SnO<sub>2</sub> sem dopante sobre os seguintes substratos: vidro (comercial), quartzo e silício monocristalino orientado na direção [100]. As amostras foram produzidas pelo Prof. César Constantino no Laboratório de Conversão Fotovoltáica do IFGW da UNICAMP. Denominaremos esta série de amostras de série SA. Os substratos de vidro eram cuidadosamente limpos antes da deposição pelo processo descrito no Apêndice A. Foram preparadas amostras sobre vidro para dois volumes de solução (15 ml e 25 ml) e cinco diferentes temperaturas de substrato, que variaram desde 260°C até 340°C de 20°C em 20°C.

As temperaturas de substrato utilizadas para depositar os filmes sobre quartzo foram: 280°C, 300°C e 320°C. O volume depositado foi 25 ml.

Para os substratos de vidro e quartzo a área depositada era 2,5x2,5 cm<sup>2</sup>.

Para os filmes crescidos sobre Si(100) os volumes

depositados foram 14 ml, 5 ml, 5 ml e 4 ml, respectivamente para as temperaturas de substrato de 260°C, 320°C, 400°C e 490°C. Observava-se a coloração das amostras, parando o crescimento quando se atingia o 1º máximo de interferência (cor azul). Devido às diferentes quantidades de solução vaporizada os filmes produzidos possuíam espessuras que variaram entre 0,1 - 1 µm. A área dos substratos utilizados era 1 x 1 cm<sup>2</sup>.

Todas as amostras foram crescidas a partir de uma solução 0,2 M de SnCl<sub>4</sub> em etanol absoluto, o fluxo de solução utilizado foi aproximadamente 1 ml.min<sup>-1</sup>, o gás portador era N<sub>2</sub> super seco com fluxo igual a 7 l.min<sup>-1</sup> e pressão de 2 kgf.cm<sup>-2</sup>.

Outro dado importante quando se quer analisar as propriedades óticas, elétricas e estruturais dos filmes é o grau de reprodutibilidade dos resultados obtidos. Ou seja, é necessário saber a priori se as eventuais mudanças na cristalinidade de filmes dopados se devem a flutuações na reprodutibilidade do processo de deposição ou à própria inserção do dopante. Por isso, crescemos várias amostras de SnO<sub>2</sub> sem dopar nas mesmas condições. Utilizamos dois substratos diferentes: vidro comercial e vidro Corning 7059. Para ambas as séries a solução de vaporização continha 0,2 M de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O em etanol absoluto. A este conjunto de amostras daremos o nome de série R.

Foram confeccionadas uma série de seis amostras sobre vidro comercial, previamente limpo (Apêndice A) todas com temperatura de substrato de 400°C, volume total depositado igual a 15 ml, fluxo médio de solução de 3,5 ml.min<sup>-1</sup>, fluxo de N<sub>2</sub> igual a 7 l.min<sup>-1</sup> e pressão de 2 kgf.cm<sup>-2</sup>.

As amostras crescidas sobre vidro Corning 7059 (livre de sódio) eram em número de quatro e foram depositadas



nas seguintes condições: temperatura de substrato igual a  $400^{\circ}\text{C}$ , volume total depositado de 15 ml, fluxo de solução de aproximadamente  $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , fluxo de  $\text{N}_2$   $7 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  e pressão de  $\text{N}_2$  igual a  $1 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Dos resultados obtidos (transmitância, resistividade e difração de raio X), os quais serão apresentados mais adiante, pudemos concluir que o substrato mais adequado para ser utilizado no estudo de filmes de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  era o vidro Corning 7059. Portanto os filmes de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ , cujo processo de preparação descreveremos mais adiante, foram crescidos sobre vidro Corning 7059.

Foram também crescidas amostras de  $\text{SnO}_2$  sem dopante sobre vidro Corning 7059 em diferentes temperaturas de substrato, as quais variaram desde  $200^{\circ}\text{C}$  até  $340^{\circ}\text{C}$  de  $20^{\circ}\text{C}$  em  $20^{\circ}\text{C}$ . O objetivo era determinar por difração de raios X a temperatura de transição de fase amorfo - policristalino anteriormente observada em outros substratos, bem como as propriedades óticas e elétricas de filmes crescidos sem dopante em diferentes temperaturas sobre este substrato particular. Aproveitou-se para colocar juntamente com os substratos de vidro Corning 7059 outros substratos, a saber: vidro comercial e silício amorfo. Denominaremos de série SB ao conjunto das amostras acima mencionadas. O vidro, proveniente de lâminas de microscópio comercial, foi limpo apenas por um papel absorvente embebido com acetona. O silício amorfo (Si-a) foi crescido no Laboratório de Conversão Fotovoltáica do IFGW, da UNICAMP pelo método de descarga luminescente sobre substrato de vidro Corning 7059. Estas últimas amostras tiveram a temperatura de substrato variando entre  $200^{\circ}\text{C}$  e  $340^{\circ}\text{C}$  de  $40^{\circ}\text{C}$  em  $40^{\circ}\text{C}$ , ou seja, colocava-se o substrato de Si-a em deposições alterna-

das. A solução base foi a mesma utilizada nas deposições anteriores, o fluxo de  $N_2$  foi  $7 \text{ l.min}^{-1}$  com pressão de  $1 \text{ kgf.cm}^{-2}$  e o fluxo de solução foi de aproximadamente  $1 \text{ ml.min}^{-1}$ , pois é necessário um fluxo de solução baixo quando se quer crescer filmes em baixa temperatura de substrato. A área depositada era  $0,5 \times 0,5 \text{ pol}^2$ . Os resultados obtidos serão apresentados mais adiante.

### 3.3.2 - Preparação das Amostras de $\text{SnO}_2 : \text{F}$

Para todas as amostras de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  produzidas utilizou-se uma solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em etanol absoluto ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Dissolvíamos 7 g de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 100 ml de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , obtendo desta forma uma solução 0,2 M, pois o peso molecular do  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  é 349 g. A esta solução base adicionava-se o dopante flúor na forma de  $\text{NH}_4\text{F}$ , cujo peso molecular é 37 g. Todos os compostos utilizados na preparação das soluções eram de grau P.A. (para análise). O  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{F}$  eram guardados num dessecador evacuado contendo sílica. Os materiais empregados foram pesados numa balança Mettler, modelo PC 180, cuja precisão é de  $\pm 1 \text{ mg}$ . O cálculo das concentrações atômicas (c) desejadas é feito da seguinte forma:

$$m_{\text{NH}_4\text{F}} = \frac{7}{349} \times 37 \times c \text{ (g)} \quad (3.1)$$

onde  $m_{\text{NH}_4\text{F}}$  é a massa em gramas de  $\text{NH}_4\text{F}$  necessária para que a concentração em átomos por cento de flúor em relação ao estanho seja igual a  $c$  ( $0 \leq c \leq 1$ ). Por exemplo, para uma solução contendo 1 at.% F : Sn  $c$  é igual a 7,4 mg. Na Tabela 3.1 temos as massas de dopante por nós utilizadas, bem como as

respectivas concentrações atômicas.

Tabela 3.1

Concentrações atômicas F : Sn utilizadas neste trabalho e respectivas massas

at. % F : Sn	massa (mg)
sem dopante	0
1	7 $\pm$ 1
2	15 $\pm$ 1
5	37 $\pm$ 1
10	74 $\pm$ 1
20	148 $\pm$ 1
40	296 $\pm$ 1
80	592 $\pm$ 1

É bom lembrar, para efeitos de comparação com os dados que aparecem na literatura, que a concentração atômica (at.%) é idêntica à concentração molar (moles %) e cerca de 10 vezes maior que a concentração em peso (peso %).

Foram crescidos filmes em temperaturas que variaram entre 200°C e 450°C. Na primeira série (série A), amostras foram depositadas nas seguintes temperaturas: 250°C, 300°C, 350°C, 400°C e 450°C, sendo que para cada uma das temperaturas de substrato ( $T_s$ ) acima, variou-se a concentração de flúor da seguinte forma: sem dopante, 1, 2, 5, 10, 20 e 40 at.% F : Sn em solução. Na segunda série (série B) foram crescidas amostras com  $T_s = 280^\circ\text{C}^*$  e as mesmas concentrações de dopante

(\*) O erro na determinação desta temperatura foi de aproximadamente  $\pm 10^\circ\text{C}$  devido a oxidação do termopar utilizado, após o crescimento das muitas amostras da série A.

da série A mais uma amostra adicional com 80 at.% F : Sn. Na terceira série (série C) utilizamos  $T_s$  iguais a  $200^{\circ}\text{C}$  e  $220^{\circ}\text{C}$  e as mesmas concentrações de dopante que a série A exceto 1 at.% F : Sn.

Os filmes pertencentes à série B foram crescidos porque verificamos que as amostras produzidas com  $250^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 350^{\circ}\text{C}$  possuíam as melhores propriedades elétricas e também porque desejávamos aumentar a concentração de dopante em solução. A série C foi produzida porque desejávamos obter amostras com temperaturas de substrato menores. Foram eliminadas as amostras de 1 at.% F : Sn, porque esta concentração atômica é muito pequena e os valores de resistividade dos filmes dopados com 1 at.% e 2 at.% F : Sn são muito próximos, como veremos mais adiante.

Todas as amostras das séries A, B e C foram depositadas sobre vidro Corning 7059 de área igual a  $1,25 \times 1,25 \text{ cm}^2$ . O volume depositado foi de 25 ml. O fluxo de solução variou entre 2,0 e 2,5  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . O fluxo de  $\text{N}_2$  utilizado foi de 7  $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$  a uma pressão de 1  $\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$  na saída do tubo de gás.

### 3.4 - Medidas Espectrofotométricas

As amostras foram caracterizados no que diz respeito às propriedades óticas através de medidas de transmitância entre  $0,32 \mu\text{m}$  e  $2,5 \mu\text{m}$  e de refletância na região do visível, ou seja, entre  $0,4 \mu\text{m}$  e  $0,7 \mu\text{m}$ .

As medidas de transmitância foram feitas num espectrofotômetro de duplo feixe, marca Zeiss, modelo DMR 21 do Ins

tituo de Química da UNICAMP. A refletância foi medida num espectrofotômetro com esfera integradora de sulfato de bário, marca Zeiss, modelo DMC 25 do Centro de Tecnologia da UNICAMP.

### 3.5 - Medidas de Resistividade

A resistência de folha ( $R_S$ ) de nossas amostras foi medida pelo método convencional de quatro pontas<sup>(63, 64)</sup>. Neste método a resistência de folha é dada pela equação:

$$R_S = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} = \frac{V}{I} \times 4,53 \dots \quad (3.2)$$

onde  $V$  é a diferença de potencial entre as duas pontas internas (1 e 2) e  $I$  a corrente que passa pelas duas pontas externas como mostra a Figura 3.2.

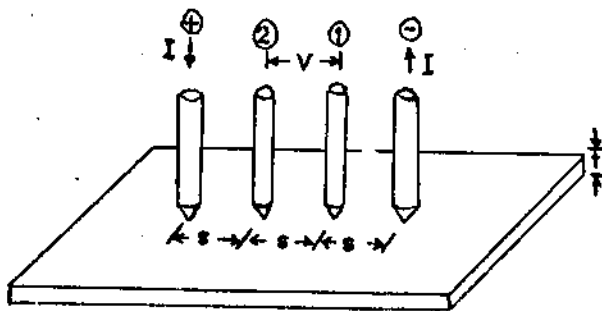


Figura 3.2 - Arranjo da medida de resistência de folha pelo método de 4 pontas.

Para o caso em que a espessura do filme ( $t$ ) é muito menor que a distância entre as pontas ( $s$ ),  $t \ll s$ , a resistividade ( $\rho$ ) é dada por

$$\rho = R_S t \quad (3.3)$$

Nas nossas medidas colocávamos as quatro pontas bem no centro das amostras. Em todas as medidas a corrente utilizada foi 0,453 mA. Na expressão (3.2)  $V$  é medida em volt e  $I$  em ampère, portanto  $R_s$  tem a unidade de ohm. O equipamento utilizado para efetuar estas medidas, pertencente ao Laboratório de Conversão Fotovoltáica do IFGW da UNICAMP, foi fabricado pela Matheson, e seu modelo é RTM 111.

### 3.6 - Medidas de Efeito Hall

Com o intuito de determinarmos a concentração de portadores ( $N$ ) e a mobilidade Hall ( $\mu_H$ ) de nossas amostras fizemos medidas de efeito Hall à temperatura ambiente em algumas de nossas amostras. As medidas foram feitas no Laboratório de Efeito Hall do Instituto de Física da UNICAMP. Este laboratório dispõe de um magneto com campo máximo de 8 kG. O circuito utilizado por nós vem mostrado na Figura 3.3 abaixo.

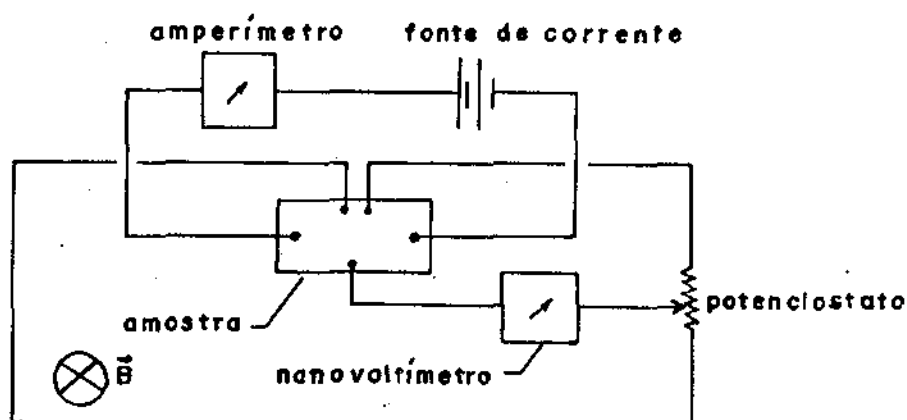


Figura 3.3 - Circuito para as medidas de efeito Hall

Os contatos feitos em nossas amostras foram ligeiramente diferentes dos contatos utilizados usualmente no método

do de VAN DER PAUW<sup>(65)</sup> empregado para medidas em filmes finos. No nosso caso, foi introduzido um potenciostato de  $10\text{ K} \pm 5\%$ , pois medidas anteriores de efeito Hall em amostras de  $\text{SnO}_2$  demonstraram uma grande instabilidade no valor da tensão Hall ( $V_H$ ), bem como valores de  $V_H$  baixos ( $\sim \mu\text{V}$ ) para campos magnéticos de ordem de 4 kG a 8 kG. Tentamos com a introdução do potenciostato encontrar as linhas de força equipotenciais sem campo magnético ( $|\vec{B}| = 0$ ) com uma corrente em torno de  $100\ \mu\text{A}$  passando pela amostra. Em seguida, com a introdução do campo magnético ( $|\vec{B}| \neq 0$ ) medíamos o efeito deste sobre a amostra, ou seja, a tensão Hall propriamente dita.

Sabemos que quando um campo elétrico é aplicado na direção  $x$  ( $\vec{E}_x$ ) e um campo magnético na direção  $z$  ( $\vec{B}_z$ ) aparece numa força de Lorentz igual a  $q(\vec{v}_x \times \vec{B}_z)$ , onde  $q$  é a carga dos portadores<sup>(67)</sup>. Esta força dá origem a uma corrente direta na direção do eixo  $y$ , acumulando as cargas no lado de baixo da amostra como mostra a Figura 3.4.

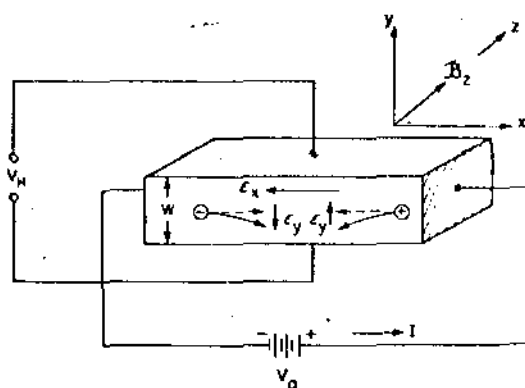


Figura 3.4 - Distribuição de cargas nas medidas de efeito Hall<sup>(66)</sup>.

Como não existe uma corrente líquida na direção  $y$ ,

aparece um campo elétrico nesta direção (campo Hall  $\vec{E}_y$ ) para contrabalancear a força de Lorentz. Ou seja,

$$\vec{E}_y = \vec{V}_x \times \vec{B}_z = R_H \vec{J}_x \times \vec{B}_z \quad (3.4)$$

onde  $R_H$  é o coeficiente Hall e  $\vec{J}_x$  a densidade de corrente.  $R_H$  é dado por:

$$R_H = r \frac{1}{q} \frac{(P - b^2 N)}{(P + bN)^2} \quad (3.5)$$

onde  $b$  é a relação entre a mobilidade dos elétrons ( $\mu_N$ ) e dos buracos ( $\mu_P$ ),  $r$  é função do tempo médio entre colisões ( $\tau$ ) e está relacionado com o mecanismo de espalhamento,  $P$  e  $N$  são, respectivamente, as concentrações de buracos e elétrons.

Assim,

$$b = \frac{\mu_N}{\mu_P} \quad (3.6)$$

$$r = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2 \quad (3.7)$$

Para semicondutores não degenerados,  $r = 3\pi/8 = 1,18$  para o espalhamento devido a fônons e  $315\pi/513 = 1,93$  para o espalhamento devido a impurezas ionizadas. Para o caso de semicondutores degenerados  $r$  é aproximadamente 1<sup>(67, 68)</sup>.

A mobilidade Hall é definida como o produto do coeficiente Hall pela condutividade ( $\sigma$ ):

$$\mu_H = |R_H \sigma| \quad (3.8)$$



A mobilidade Hall deve ser distinguida das mobilidades de arraste  $\mu_N$  ou  $\mu_P$  dos portadores, as quais não contêm o fator  $r$ . Da equação (3.5) temos

$$\text{se } N \gg P \quad R_H = r \left( \frac{-1}{qN} \right) \quad (3.9.a)$$

$$\text{e se } P \gg N \quad R_H = r \left( \frac{1}{qP} \right) \quad (3.9.b)$$

Para o caso particular de um semiconductor do tipo  $n$  fortemente degenerado (energia de Fermi maior que aproximadamente  $5 kT$ ,  $E_F \gtrsim 5 kT$ ),  $r$  é igual a 1 e  $R_H$  é dado por<sup>(67,68)</sup>:

$$R_H = \frac{-1}{Ne} \quad (3.10)$$

onde  $e$  é a carga do elétron. Neste caso também, temos

$$\mu_H = \mu_N \quad (3.11)$$

Para se determinar  $R_H$  é necessário apenas medir a tensão Hall  $V_H$ . Considerando-se a corrente aplicada na direção  $x(I_x)$ , o campo magnético na direção  $z(B_z)$  e a espessura ( $t$ ) do filme, determinamos  $R_H$  a partir da relação:

$$R_H = \frac{V_H t}{I_x B_z} \quad (3.12)$$

A partir do valor de  $R_H$  podemos calcular diretamente o valor de  $N$  utilizando a equação (3.10) e finalmente, se soubermos a priori o valor da condutividade podemos determinar  $\mu_H$  com o auxílio da equação (3.8).

Além de medirmos o valor da resistividade dos filmes, que é o inverso da condutividade ( $\rho = 1/\sigma$ ) pelo método de quatro pontas descrito na seção anterior, medimos também a resistividade utilizando os mesmos contatos feitos para as medidas de efeito Hall. O que fizemos foi medir a tensão entre dois pólos da amostra passando uma corrente ( $I \sim 100 \mu\text{A}$ ) por estes terminais. Para tanto utilizamos a montagem da Figura 3.5.

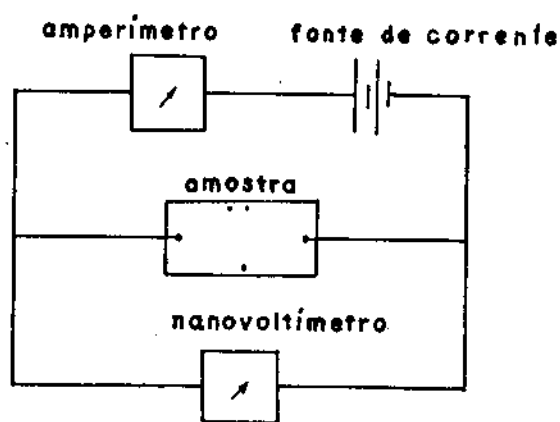


Figura 3.5 - Montagem da medida de resistência

Tanto para as medidas do coeficiente Hall, quanto para as medidas de resistividade foi utilizado um pedaço das amostras crescidas sobre vidro Corning 7059 com  $1,25 \times 1,25 \text{ cm}^2$ . A área das amostras cortadas foi de  $30 \times 12,7 \text{ mm}^2$ . Os contatos das amostras foram feitos com fio de ouro e cola prata tipo Epo-tek H20 E da Epoxy Technology Inc. no Laboratório de Dispositivos do IFGW da UNICAMP. As amostras foram colocadas numa estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 90 minutos para que a cola se solidificasse. Os contatos foram feitos em cinco pontos das amostras, bem próximos às bordas como mostra a Figura 3.6. A amostra era fixada numa chapa de circuito impresso ( $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ) previa-

mente desenhado para que os contatos se adaptassem no suporte de amostra do equipamento de efeito Hall por nós utilizado.

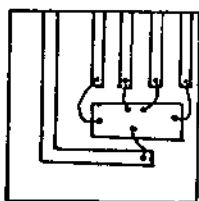


Figura 3.6 - Montagem da amostra para medidas de efeito Hall.

As medidas foram feitas em todas as amostras da série A crescidas sem dopante e todas as amostras dopadas crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$ .

### 3.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Analisamos algumas de nossas amostras num microscópio eletrônico de varredura cuja imagem é obtida através da varredura de elétrons sobre a superfície da amostra. Este microscópio, modelo CAMEBAX, pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFGW da UNICAMP.

As amostras estudadas foram: (1)  $T_s = 350^\circ\text{C}$  e sem dopante, (2)  $T_s = 350^\circ\text{C}$  e 20 at.% F : Sn e (3)  $T_s = 450^\circ\text{C}$  e sem dopante. A idéia era poder verificar se haviam diferenças na morfologia dos filmes devido à introdução de dopante e também verificar o efeito da temperatura do substrato sobre as propriedades morfológicas dos filmes.

As ampliações utilizadas foram: 800 vezes, 8000

vezes e 20000 vezes.

### 3.8 - Microscopia Ótica

Como a olho nũ é possível constatar diferenças na textura de filmes crescidos com e sem dopante, decidimos analisar por microscopia ótica de baixa ampliação (~ 180 X) as amostras da sêrie B, crescidas com temperatura de substrato de 280°C. As análises foram feitas num microscópio ótico da Nikon, modelo Apophot HM do Laboratório de Crescimento de Cristais e Filmes Finos do IFGW da UNICAMP.

### 3.9 - Espectroscopia Auger

Os filmes pertencentes à sêrie SA crescidos sobre substrato de silício monocristalino foram analisados por espectroscopia Auger<sup>(8)</sup>. O equipamento utilizado, pertecente ao Departamento de Física do Centro de Investigações e Estudos Avançados (CINVESTAV) - Instituto Nacional de Pesquisa (INP) do México, foi um analisador de espelho cilíndrico (CMA) marca Physical Electronics 50-510. As medidas foram feitas pelos professores Ivan Chambouleyron\* e Mário Farias\*\*. Os parâmetros utilizados foram  $I_p = 8 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ ,  $E_p = 3 \text{ keV}$ ,  $V_{\text{mod}} = 1 \text{ V}_{\text{pp}}$ ,  $TC = 0,1 \text{ s}$ . O desgaste da amostra foi feito com um feixe de íons  $\text{Ar}^+$  ( $E = 2 \text{ keV}$  e  $I = 5 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ ). A taxa de pulverização era aproximadamente  $10 \text{ \AA min}^{-1}$ . O sistema de vácuo atinge pressões na faixa de  $10^{-9}$  Torr e possui bombas mecânica,

\* Instituto de Física, UNICAMP, Brasil.

\*\* Departamento de Física, CINVESTAV - INP, México.

turbo molecular e de titânio com uma armadilha de nitrogênio líquido.

As amostras da série A crescidas em temperaturas de substrato iguais a  $250^{\circ}\text{C}$  e  $350^{\circ}\text{C}$  sem dopar e dopadas foram analisadas por espectroscopia Auger num analisador de espelho cilíndrico (CMA) da Variant com feixe coaxial de elétrons pertencente ao Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física da UNICAMP. A energia do feixe utilizada foi  $E_p = 5 \text{ keV}$ , tensão pico a pico foi  $V_{pp} = 5 \text{ V}$  e constante de tempo  $TC = 0,3 \text{ s}$ .

O sistema foi evacuado até uma pressão em torno de  $10^{-8}$  Torr. A pulverização da amostra, necessária para se analisar a sua composição química, penetrando-a na direção da superfície para o substrato foi feita com um feixe de íons argônio de baixa energia ( $\sim 300 \text{ eV}$ ) por um tempo de 1 min no caso das amostras crescidas com  $T_s = 350^{\circ}\text{C}$  e com um feixe de energia igual  $3 \text{ keV}$  por um tempo de aproximadamente 3 min no caso das amostras crescidas com  $T_s = 250^{\circ}\text{C}$ .

### 3.10 - Espectroscopia ESCA

A espectroscopia ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analyses*) foi utilizada para se tentar determinar quantitativamente a composição química das amostras, uma vez que por espectroscopia Auger não tínhamos obtido bons resultados. Inicialmente analisamos a amostra pertencente a série A crescida com  $T_s = 350^{\circ}\text{C}$  e concentração de dopante igual a 40 at.% F : Sn. As medidas foram feitas no Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física da UNICAMP, utilizam

do um espectrômetro ESCA-36 da McPherson. Foi utilizada para a excitação a linha  $K\alpha$  do alumínio e a determinação do flúor na amostra foi feita procurando por sua linha  $1s$ , que tem uma energia de ligação de aproximadamente 685 eV. Em seguida analisamos a amostra mais dopada da série B ( $T_s = 280^\circ\text{C}$ ), à qual corresponde uma concentração de flúor em solução de 80 at.% F : Sn e também a amostra da série A com  $T_s = 450^\circ\text{C}$  e 40 at.% F : Sn em solução.

### 3.11 - Espectroscopia SIMS

A espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS - *Secondary Ion Mass Spectroscopy*) foi utilizada para analisar as amostras da série SA crescidas sobre substrato de silício monocristalino<sup>(8)</sup>. O equipamento utilizado, pertencente ao CINVESTAV - INP do México, foi um espectrômetro de massa de quadrupolo da Balzers, modelo QMG511. Um feixe primário de  $\text{Ar}^+$  com energia ( $E_p$ ) de 2,1 keV e duas diferentes densidades de corrente ( $I_p$ ) foram utilizadas:  $2,5 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$  e  $2,5 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$  para determinação, respectivamente, dos perfis em profundidade e espectro de massa. A taxa de pulverização das amostras de  $\text{SnO}_2$  para a determinação dos perfis foi  $50 \text{ \AA.min}^{-1}$ , determinada através da medida do tempo necessário para retirar cerca de  $1000 \text{ \AA}$  do filme de  $\text{SnO}_2$  depositado sobre o Si. Foram detetados os íons secundários positivos e negativos. Estas medidas também foram feitas pelos professores que analisaram estas mesmas amostras por espectroscopia Auger.

Todas as amostras da série A crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  foram analisadas por SIMS. Utilizamos uma microsonda iônica com analisador de massa da ARL, pertencente ao Laboratô

rio de Cristalografia do Instituto de Física da UNICAMP. Foi utilizado um feixe primário de íons  $\text{Ar}^+$ , com uma alta tensão de 20 kV. Foi feito um rastreamento contínuo das amostras numa área de aproximadamente  $10^{-2} \text{ mm}^2$  e medidos os espectros de massa positivo e negativo.

### 3.12 - Difração de Raios X

Utilizamos dois geradores de raios X acoplados a difratômetro com varredura  $\theta$ - $2\theta$  para analisar tanto nossas amostras sem dopante quanto os filmes de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ . Todas as medidas foram feitas de forma a se registrar a intensidade do feixe difratado como função do ângulo  $2\theta$ . Segundo a lei de Bragg, os picos de intensidade ocorrem em  $\theta_{hkl} = \text{arc sen}(n\lambda / 2 d_{hkl})$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $hkl$  são os índices de Miller e  $d_{hkl}$  as distâncias interplanares associadas ao material<sup>(69)</sup>. Na Figura 3.7 vemos uma fotografia da montagem experimental do gerador Rotaflex da Rigaku.



Figura 3.7 - Gerador Rotaflex com difratômetro de pó, micro-computador de comando e registrador.

Na Figura 3.8 temos uma fotografia do gerador Philips, modelo PW 1140, com difratômetro, painel de comando e registrador a ele associados.

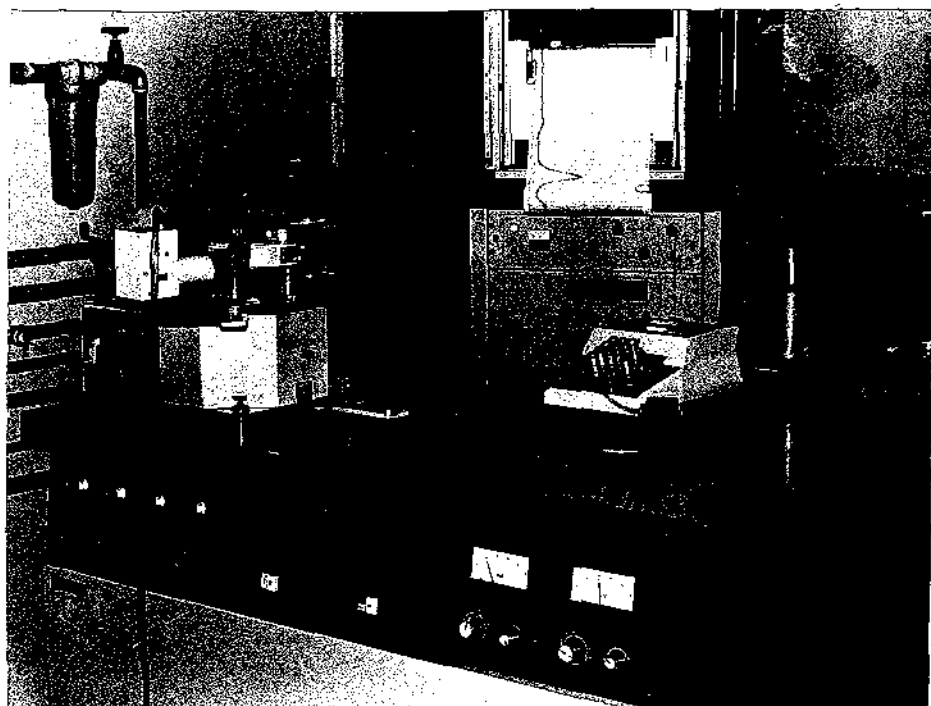


Figura 3.8 - Gerador Philips com difratômetro de pó, painel de comando e registrador.

É através do microcomputador acoplado ao difratômetro do Rotaflex que são selecionadas as condições de medida nas quais se deseja obter os diagramas de difração de raios X. As medidas são executadas e registradas automaticamente através dos comandos do microcomputador. Além de obter o diagrama onde se lê o ângulo  $2\theta$  e a intensidade dos raios X difratados, o sistema possui uma impressora digital onde são registrados os ângulos para os quais ocorrem reflexão de Bragg, a intensidade do feixe difratado, o valor da distância interplanar e a largura a meia altura dos picos de difração em unidade de  $2\theta$ ; neste caso alguns parâmetros são fornecidos pelos usuários os quais permitem reconhecer um pico como tal.



Todas as nossas amostras da série SA foram analisadas no Rotaflex operando com 30 kV e 60 mA (1,8 KW). Utilizamos um ânodo de cobre, filtro de Ni, fendas de divergência e espalhamento de  $1^{\circ}$ , fenda receptora de 0,3 mm e um detector de cintilação. Foi feita varredura por passos com acoplamento  $\theta - 2\theta$ . A faixa em ângulos  $2\theta$  varrida foi entre  $6^{\circ}$  e  $80^{\circ}$ . A largura dos passos foi  $0,02^{\circ}$  com um tempo de contagem por passo de 0,4 segundo. A velocidade do papel foi ajustada de tal maneira a se obter 0,2 mm por passo e a intensidade máxima selecionada foi 4000 cps. As condições de procura de pico foram: (a) constante de alisamento de curva igual a 8, (b) alargamento de linha igual a  $0,12^{\circ}$  (6 x tamanho do passo) e (c) inclinação igual a 25 (varia entre 1 e 80) <sup>(70)</sup>.

A série R de amostras foi medida no difratômetro acoplado ao gerador Philips. Utilizou-se um monocromador curvo de LiF para selecionar a linha  $k\alpha$  do ânodo de cobre. Foram utilizadas fendas de divergência e espalhamento de  $1^{\circ}$  e detector de cintilação. A geometria de focalização dos raios X vem mostrada na Figura 3.9. As medidas foram feitas com varredura angular contínua, cuja velocidade era igual a  $1^{\circ}/\text{min}$ . A velocidade do papel no registrador era 600 mm/h, de tal forma que 1 cm no papel correspondia a  $1^{\circ}$  de  $2\theta$ . A variação angular em unidades de  $2\theta$  foi entre  $20^{\circ}$  e  $85^{\circ}$ . A potência de operação dos raios X foi 0,8 kW (40 kV, 20 mA). A constante de tempo era 1 seg e as escalas em contagens por segundo (cps) foram  $1 \times 10^3$  e  $2 \times 10^3$  para os filmes crescidos, respectivamente, sobre vidro comercial e vidro Corning 7059.

Somente as amostras crescidas sobre vidro Corning

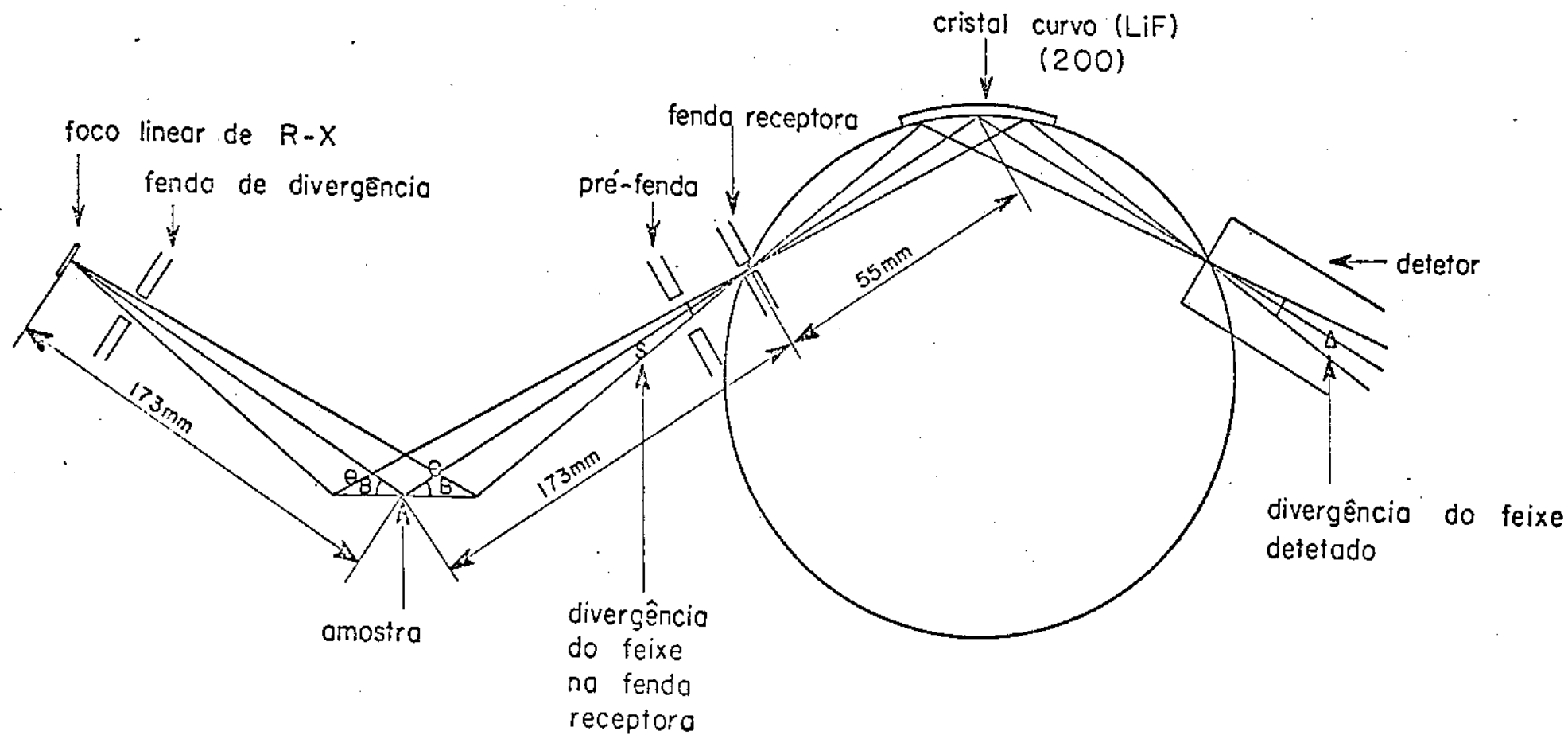


Fig. 3.9 - Geometria de focalização dos Raios-X usando um monocromador curvo de feixe difratado (71).

7059 e sobre Si amorfo (série SB) foram analisadas por difração de raios X no difratômetro acoplado ao gerador Philips. As condições de medida foram idênticas às utilizadas nas medidas das amostras da série R, com exceção do valor máximo da escala de intensidades dos raios X difratados. Utilizamos  $1 \times 10^3$  cps.

Todas as amostras dopadas com flúor da série A foram previamente analisadas no difratômetro do gerador Rotaflex. Entretanto, a falta de detalhes nos perfis de linha obtidos fizeram-nos optar pela utilização do difratômetro acoplado ao gerador Philips, devido à qualidade das medidas obtidas neste último aparelho. Nas medidas da série A feitas no Rotaflex utilizamos a radiação  $K\alpha$  de um ânodo de cobre, a monocromatização foi feita por um cristal plano de LiF. A potência de trabalho era de 1,5 KW (30 kV e 50 mA). A varredura angular em unidade de  $2\theta$  foi entre  $20^\circ$  e  $90^\circ$ . A escala máxima foi  $1 \times 10^3$  cps. As demais condições foram idênticas às utilizadas nas medidas da série SA (varredura por passos,  $\theta - 2\theta$ , etc.). Todas as amostras da série A crescidas com temperaturas de substrato iguais a  $250^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ , bem como as séries B e C foram medidas no difratômetro acoplado ao gerador Philips. As condições de medida, exceto a escala de intensidades, foram idênticas às condições utilizadas na análise das amostras da série R. As escalas variaram entre  $1 \times 10^3$  cps e  $4 \times 10^3$  cps.

A fim de podermos analisar com mais detalhe os perfis de linha e a posição dos picos de difração escolhemos a série B de amostras para efetuarmos medidas de varredura por passos no difratômetro Philips. As amostras selecionadas foram aquelas crescidas sem dopante e com 2, 10 e 40 at.% F : Sn. Além disso foi analisada uma amostra de  $\text{SnO}_2$  padrão fornecida

pela Baker Produtos Químicos do Brasil e uma amostra de  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  padrão com tamanho do grão de 1  $\mu\text{m}$ . Os picos analisados foram aqueles que correspondiam às reflexões nas direções [110], [101], [200] e [400] do  $\text{SnO}_2$ . As condições de medidas foram: (a) radiação: Cuka monocromatizada por um cristal curvo de LiF, (b) tensão: 40 kV, corrente: 20 mA (0,8 kW), (c) fendas de divergência e espalhamento: 1 $^\circ$ . (d) detetor de cintilação, (e) tamanho do passo em unidade de  $2\theta$ : 0,01 $^\circ$ , (f) tempo de contagem igual a 10 segundos para as quatro reflexões, além de uma medida da reflexão 400 com tempo de contagem igual a 40 segundos, (g) constante de tempo igual a 1 segundo e (h) velocidade do papel no registrador igual a 300 mm/h.

As escalas utilizadas para registrar as intensidades difratadas foram  $2 \times 10^3$  cps para as reflexões 110, 101 e 200 e  $1 \times 10^3$  cps para a reflexão 400. Na Tabela 3.2 temos as variações angulares em unidade de  $2\theta$  utilizadas nas medidas.

Com o objetivo de determinarmos se as modificações observadas nos diagramas de raios X para amostras com diferentes graus de dopagem eram em parte causadas pela presença do dopante ou por uma distribuição não aleatória dos grãos nos filmes, substituímos o suporte convencional de amostras do difratômetro Philips por um outro suporte, com o qual era possível girar os filmes num eixo perpendicular à superfície do substrato.

O suporte de amostras utilizado possuía um eixo ligado a um motor como mostra a Figura 3.10 abaixo.

Tabela 3.2

Variação de  $2\theta$  nas medidas de difração de raios X com varredura por passos

Reflexão	amostra	$2\theta$ (inicial)	$2\theta$ (final)
(110)	padrão	$25.50^\circ$	$27.18^\circ$
	s/dopar	-	
	2 at.%	} $25.50^\circ$	$27.46^\circ$
	10 at.%		$27.28^\circ$
40 at.%	$27.52^\circ$		
(101)	padrão	} $33.00^\circ$	$34.47^\circ$
	s/dopar		$35.56^\circ$
	2 at.%		$35.51^\circ$
	10 at.%		$35.16^\circ$
(200)	padrão	$36.60^\circ$	$39.37^\circ$
	s/dopar	} $36.90^\circ$	$39.57^\circ$
	2 at.%		$39.42^\circ$
	10 at.%		$39.34^\circ$
40 at.%	$39.43^\circ$		
(400) t = 40 seg	padrão	$80.58^\circ$	$82.00^\circ$
	s/dopar	} $80.90^\circ$	$82.60^\circ$
	2 at.%		$82.50^\circ$
	10 at.%		$82.38^\circ$
40 at.%	$82.49^\circ$		

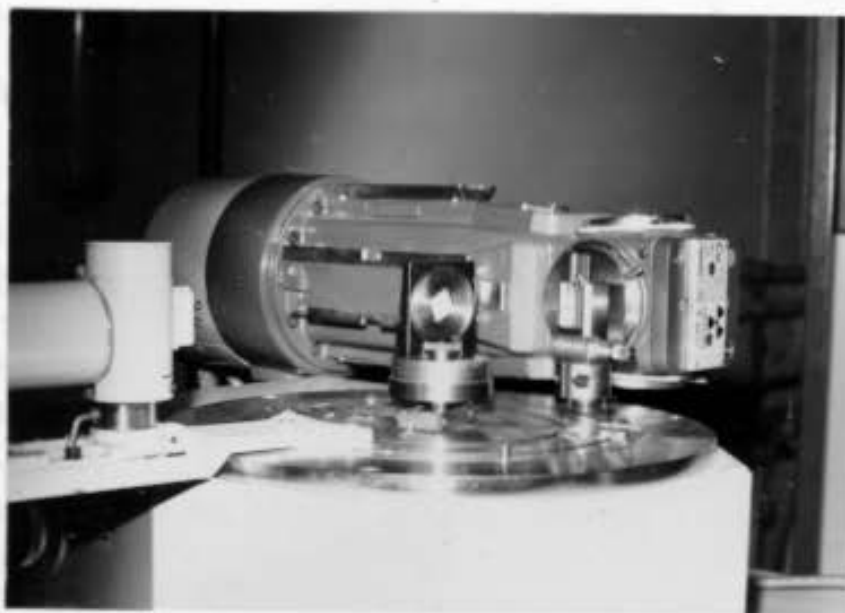


Figura 3.10 - Fotografia do suporte de amostras utilizado para fazer os filmes girarem em torno de um eixo perpendicular à superfície do substrato enquanto se registram as intensidades difratadas.

As amostras medidas foram todas as da série B.

Nesta montagem novamente utilizamos uma varredura contínua  $\theta - 2\theta$ , com velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ , velocidade do papel no registrador igual a  $600 \text{ mm/h}$ , tensão e corrente respectivamente iguais a  $45 \text{ kV}$  e  $25 \text{ mA}$  ( $1,125 \text{ KW}$ ), fendas de divergência e espalhamento de  $1^\circ$  e fenda receptora de  $0,3 \text{ mm}$ . A escala de intensidades utilizada foi  $2 \times 10^3 \text{ cps}$ .

Finalmente, na Tabela 3.3 apresentamos um resumo de todas as medidas de difração de raios X que foram efetuadas.

Tabela 3.3

Resumo das medidas de raios X (intensidade versus  $2\theta$ )

Amostras	Gerador de RX Ânodo de Cu	Varre- dura	V(kV) I(mA)	Fendas*	$2\theta_i < 2\theta < 2\theta_f$	Veloci- dade	passos
Série SA	Rotaflex (filtro Ni)	passos	30 60	D=E=1° R=0,3mm	6° < 2θ < 80°	-	0,02°/0,4 s
Série R Série SB	Philips (monocr.LiF)	contínua	40 20	D=E=1°	20° < 2θ < 85°	1°/min	-
Série A	Rotaflex (monocr.LiF)	passos	30 50	D=E=1° R=0,3mm	20° < 2θ < 90°	-	0,02°/0,4 s
Série A (T <sub>s</sub> = 250°C, 350°C e 450°C)	Philips (monocr.LiF)	contínua	40 20	D=E=1°	20° < 2θ < 85°	1°/min	-
Série B Série C							
SnO <sub>2</sub> padrão Série B (s/dopar, 2 e 10 at. % F : Sn) (40 at. % F : Sn)	Philips (monocr.LiF) " "	passos " "	40 20 " "	D=E=1° " "	reflexões 110 , 101 200 e 400 " "	- " "	0,01°/10 s 0,01°/40 s
Série B	Philips (filtro Ni)	contínua c/rotação da Amostra	45 25	D=E=1° R=0,3mm	20° < 2θ < 85°	1°/min	-

\* D = divergência, E = espalhamento, R = receptora

A fim de facilitar a apresentação dos resultados que se seguem, enumeramos na Tabela 3.4 todas as amostras produzidas e analisadas neste trabalho, fornecendo-lhes a denominação e resumindo suas principais características.

Tabela 3.4

Denominação e características das amostras contidas neste trabalho

DENOMINAÇÃO	CARACTERÍSTICAS	OBSERVAÇÕES
série SA	SnO <sub>2</sub> substratos:vidro comercial,quartzo e Si (100)	diferentes T <sub>s</sub> determinação de T <sub>ap</sub>
série SB	SnO <sub>2</sub> substratos:vidro Corning 7059 e Si amorfo	diferentes T <sub>s</sub> determinação de T <sub>ap</sub>
série R	SnO <sub>2</sub> substratos:vidro comercial e vidro Corning 7059	T <sub>s</sub> = 400 °C teste de reprodutibilidade
série A	SnO <sub>2</sub> :F substrato:vidro Corning 7059	T <sub>s</sub> = 250,300,350, 400 e 450 °C várias concentrações de F
série B	SnO <sub>2</sub> :F substrato:vidro Corning 7059	T <sub>s</sub> = 280 °C várias concentrações de F
série C	SnO <sub>2</sub> :F substrato:vidro Corning 7059	T <sub>s</sub> = 200 e 220 °C várias concentrações de F



## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

4.1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos das medidas efetuadas nas nossas amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . Entre eles temos: a transmitância e refletância espectrais na região do visível e infravermelho próximo, a resistividade elétrica, a mobilidade e concentração de portadores determinadas por medidas de efeito Hall, a análise morfológica da superfície dos filmes por microscopia eletrônica de reflexão e microscopia ótica, a determinação da composição química dos filmes por espectroscopia Auger, ESCA e SIMS e a análise das propriedades químicas e estruturais por difração de raios X.

Apresentaremos também os resultados obtidos de medidas de resistividade e de difração de raios X de amostras de  $\text{SnO}_2$  não intencionalmente dopadas crescidas sobre diferentes substratos.

4.2 - Propriedades Óticas dos Filmes

As propriedades óticas de nossos filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  foram determinadas basicamente através de medidas de transmitância espectral ( $T_\lambda$ ) entre  $0,32 \mu\text{m}$  e  $2,5 \mu\text{m}$ . Outro pesquisador mediu a refletância de algumas de nossas amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  no infravermelho longínquo com o objetivo de investigar a existência de possíveis bandas de absorção, mas nenhum

resultado conclusivo foi obtido<sup>(72)</sup>.

#### 4.2.1 - Medidas de Transmitância

Todas as nossas amostras das séries A, B e C foram analisadas por medidas de  $T_\lambda$  entre 0,32  $\mu\text{m}$  e 2,5  $\mu\text{m}$ . Os resultados da série A vêm apresentados nas figuras 4.1 (a) - (e).

Na Figura 4.2 apresentamos as medidas de transmitância as amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  da série B, ou seja, crescidas com  $T_s = 280^\circ\text{C}$ . Finalmente, na Figura 4.3 temos os resultados obtidos para as amostras da série C crescidas com  $T_s = 200^\circ\text{C}$ , sem dopar e com  $T_s = 220^\circ\text{C}$ , sem dopar e dopada com 2 at. % F:Sn.

Para as séries A e B, observa-se em todo o espectro um decréscimo nos valores de transmitância como função de um aumento no grau de dopagem dos filmes. Para as amostras crescidas em temperaturas de substrato mais baixas ( $T_s \ll 350^\circ\text{C}$ ) observa-se também um decréscimo mais acentuado da transmitância na região do infravermelho à medida que se aumenta a concentração de F em solução. Nesta região, a absorção causada pelos portadores livres se torna importante, efeito este que pode ser satisfatoriamente explicado com base na teoria clássica de Drude<sup>(6)</sup>. Para as amostras crescidas em temperaturas mais elevadas ( $T_s = 400^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ ), provavelmente a baixa concentração de portadores ( $10^{17} \leq N \leq 10^{19}$  para as amostras sem dopar, como veremos adiante) faz com que este efeito de absorção não seja observado.

Podemos constatar também, para todas as amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  das séries A e B, efeitos de interferência. Os

gura 4.1(a): Transmitância x comprimento de onda das amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  crescidas com  $T_s=250$  °C.

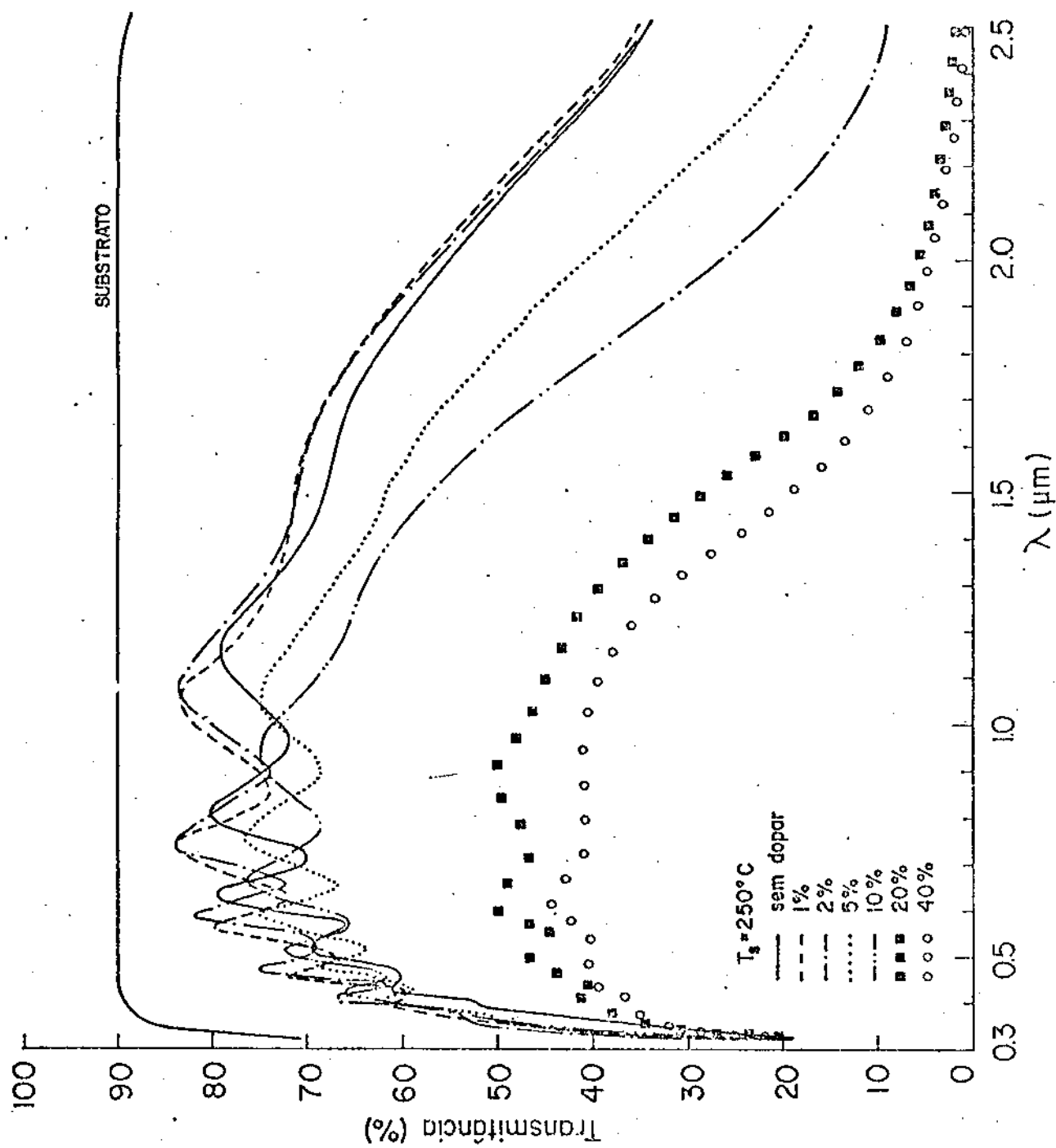


Figura 4.1(b): Transmitância x comprimento de onda das amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  crescidas com  $T_s=300\text{ }^\circ\text{C}$ .

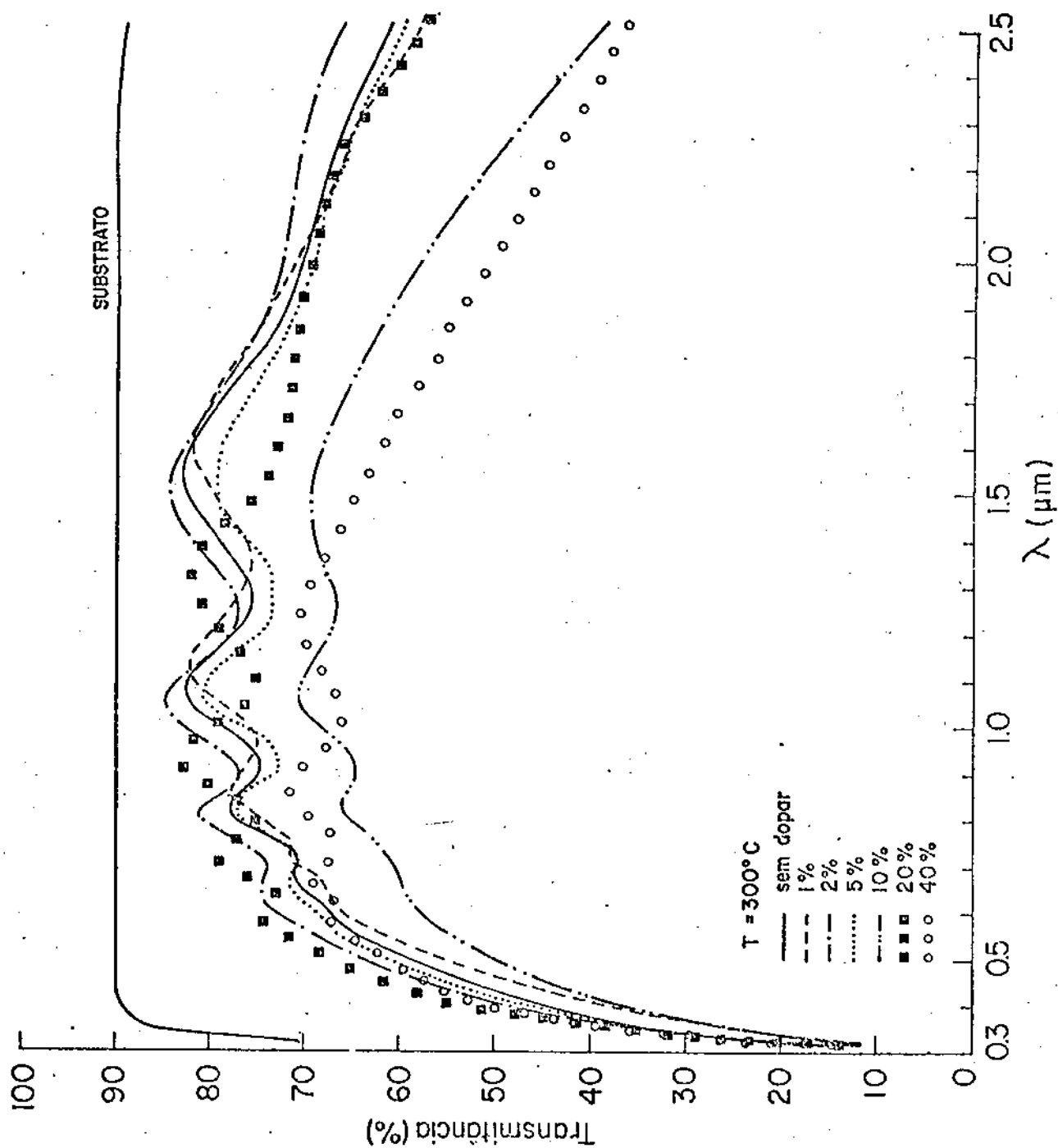


Figura 4.1(c): Transmitância x comprimento de onda das amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  crescidas com  $T_s=350$  °C.

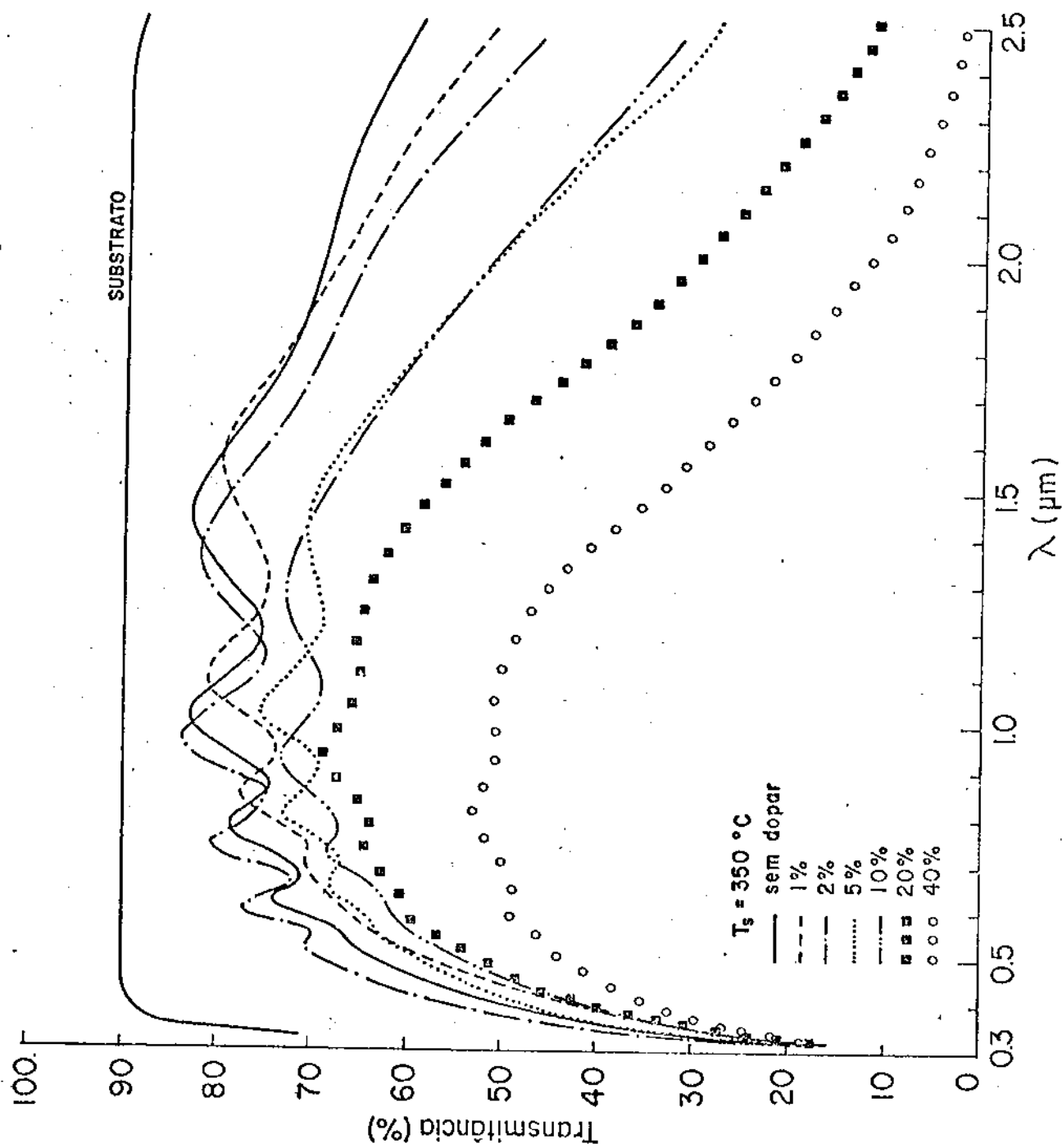


Figura 4.1(d): Transmissão x comprimento de onda das amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  crescidas com  $T_s=400^\circ\text{C}$ .

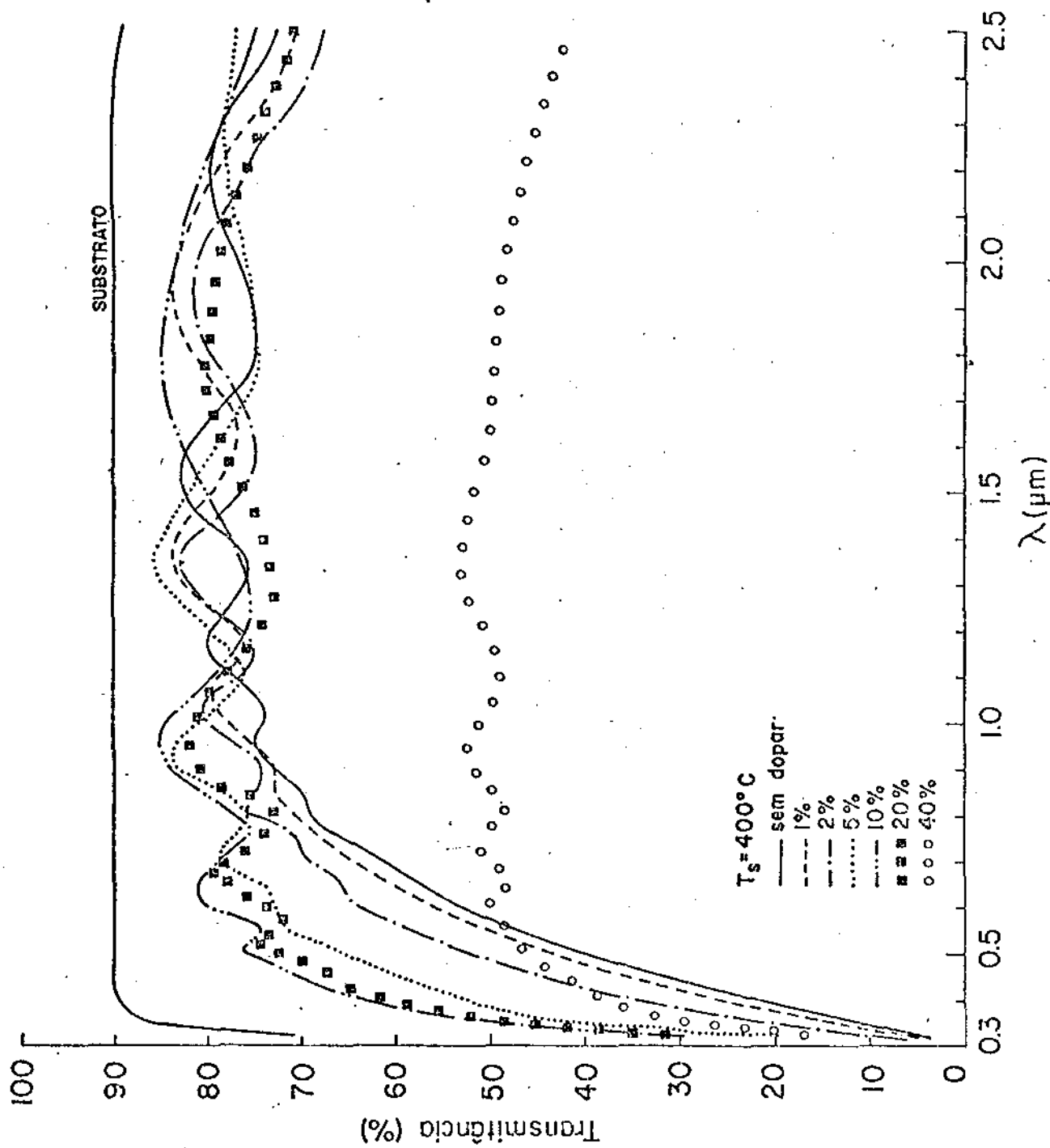


Figura 4.1(e): Transmitância x comprimento de onda das amostras de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  crescidas com  $T_s = 450^\circ\text{C}$ .

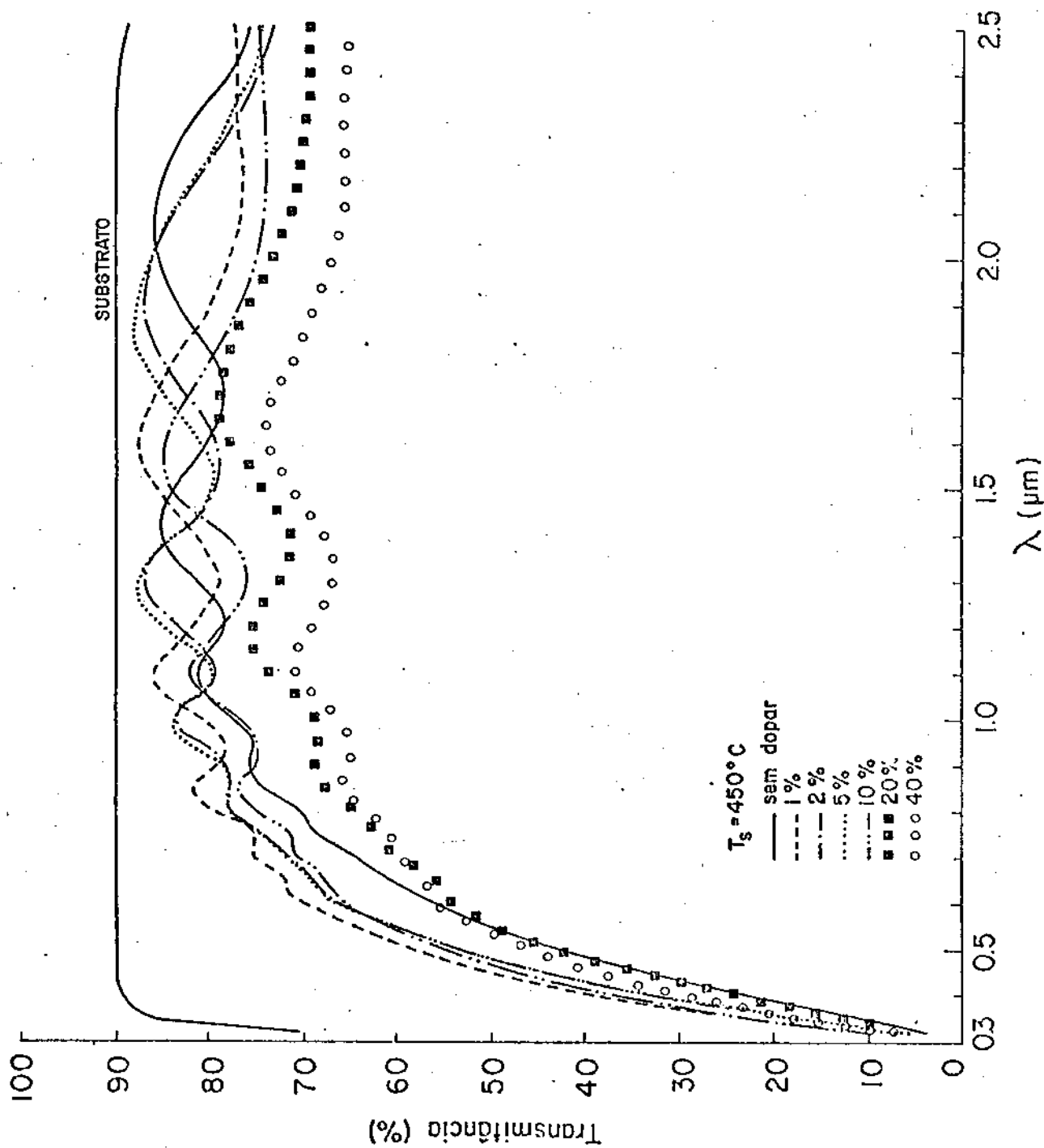


figura 4.2: Transmitância x comprimento de onda das amostras da série B.

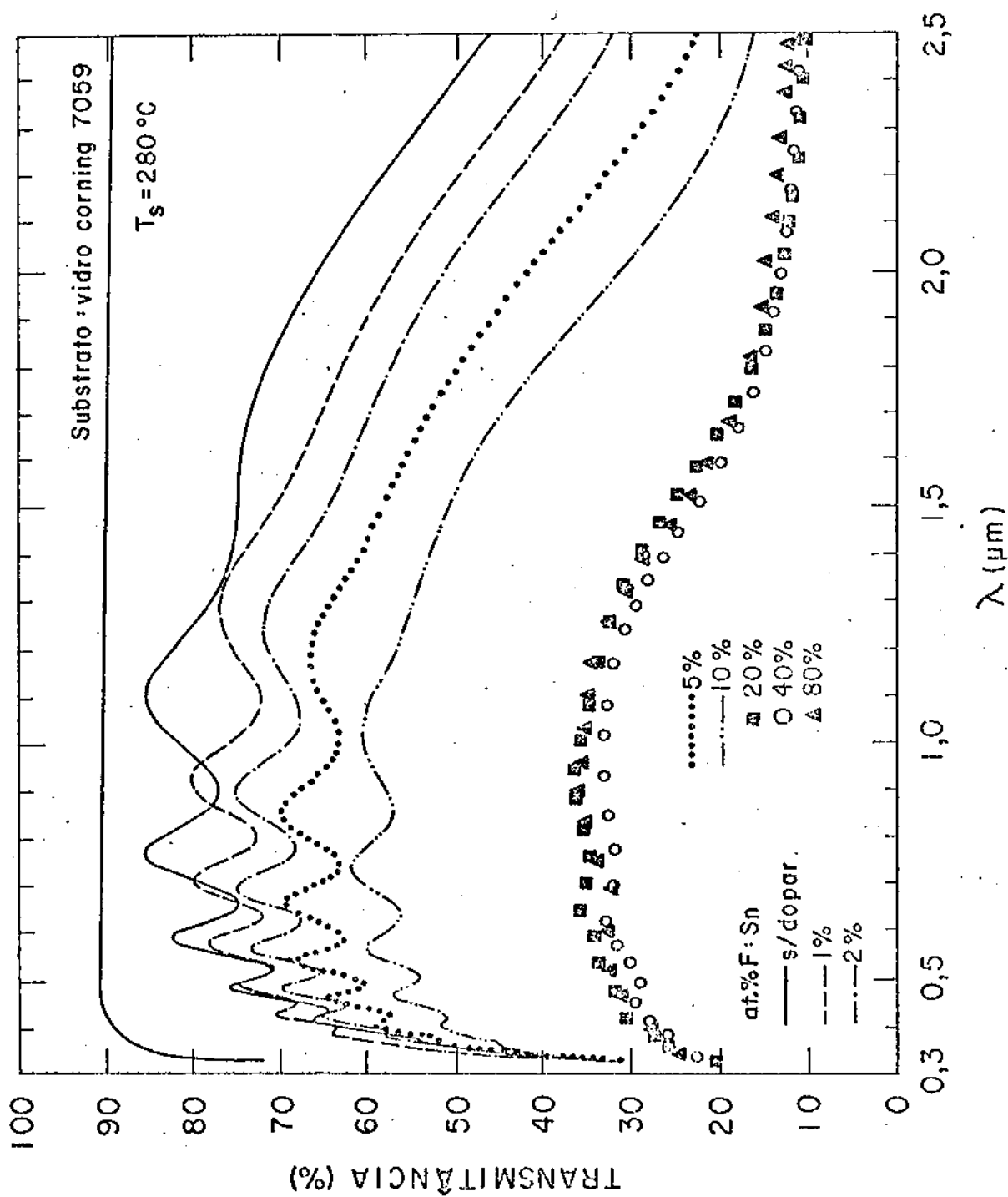
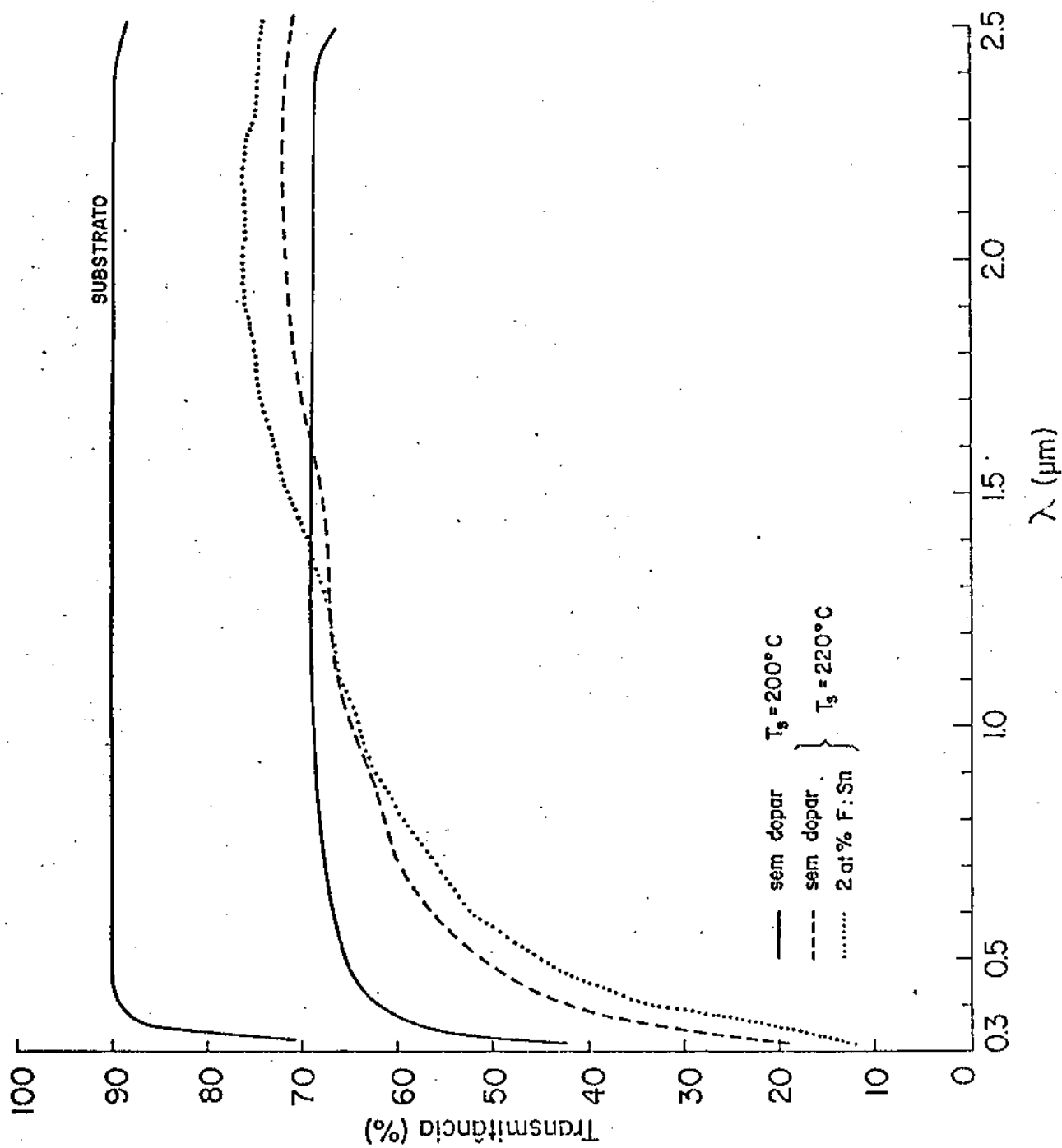




Figura 4.3: Transmitância x comprimento de onda de algumas amostras da série C.



máximos e mínimos que aparecem na curva de transmitância foram utilizados na determinação da espessura das amostras, como descreveremos mais adiante.

As amostras da série C ( $T_s = 200^\circ\text{C}$  e  $220^\circ\text{C}$ ) não apresentaram figuras de interferência. Tal fato pode ser atribuído à baixa taxa de reação que ocorre em temperaturas de substrato baixas, que dá origem a filmes mais finos, embora não tenhamos tentado determinar a espessura destas amostras por outro método.

#### 4.2.2 - Medidas de Refletância

Medimos a refletância espectral de todas as nossas amostras da série B entre  $0,4 \mu\text{m}$  e  $0,7 \mu\text{m}$ , a fim de determinarmos realmente se os máximos e mínimos de transmitância estavam associados, respectivamente, a mínimos e máximos de refletância. Além disso, seria interessante conhecer a porcentagem de radiação absorvida como função do comprimento de onda ( $A_\lambda$ ), pois é sabido que  $A_\lambda + T_\lambda + R_\lambda = 1$ . Na Figura 4.4(a) apresentamos os resultados de  $T_\lambda$  e  $R_\lambda$  para duas de nossas amostras da série B. Na Figura 4.4 (b) apresentamos as medidas de  $R_\lambda$  para as amostras da série B. Como podemos observar os máximos de transmitância coincidem com os mínimos de refletância, e vice-versa e que para todos os comprimentos de onda  $T_\lambda + R_\lambda < 1$ .

Pudemos constatar ainda que a absorção cresce à medida que decresce o comprimento de onda, ou seja, quando este se aproxima do valor correspondente à energia da banda proibida, bem como verificamos um aumento gradativo na absorção com o aumento de dopagem dos filmes. Na região transparen

Figura 4.4(a): Transmitância e refletância espectrais para duas amostras da série B.

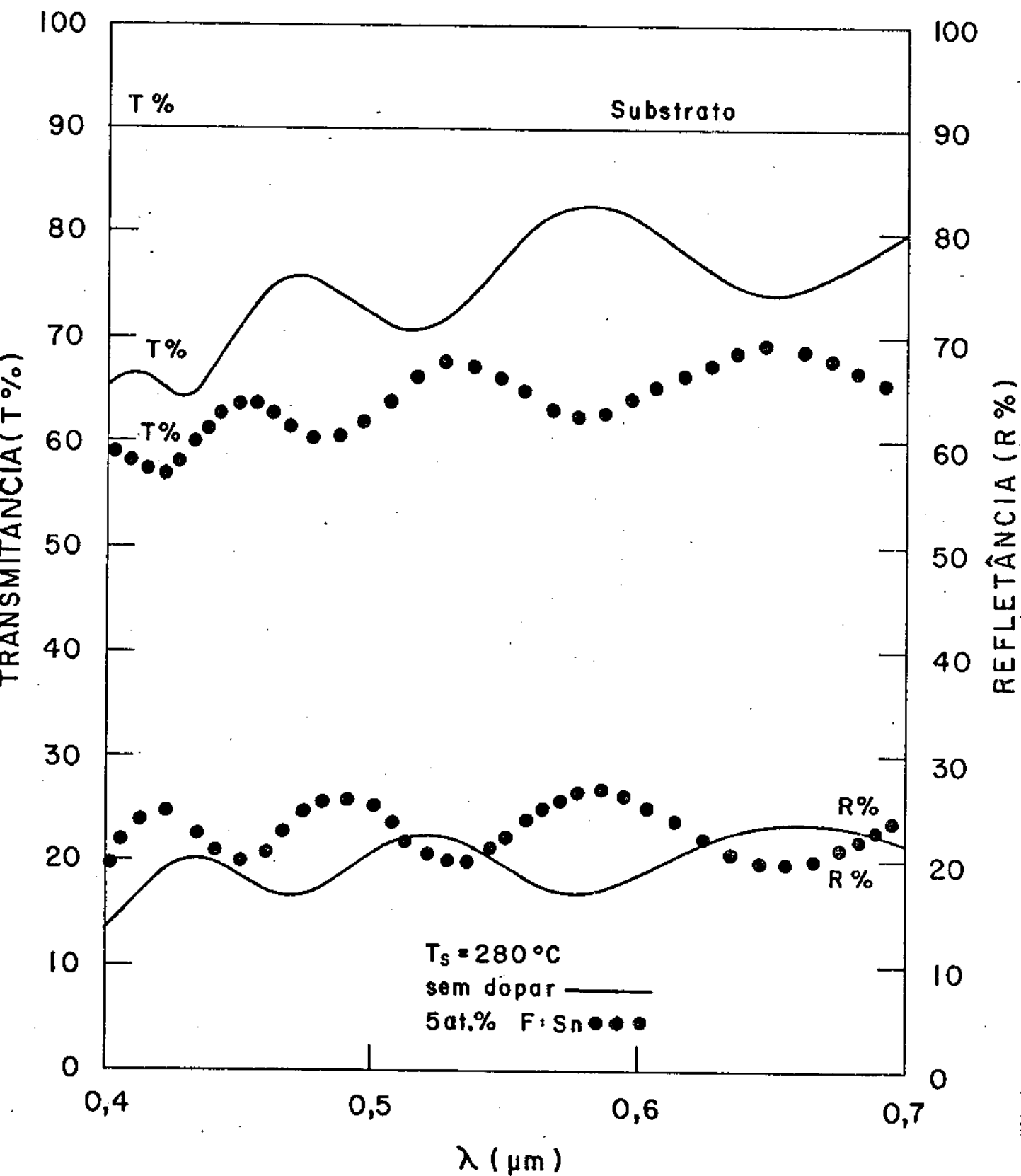
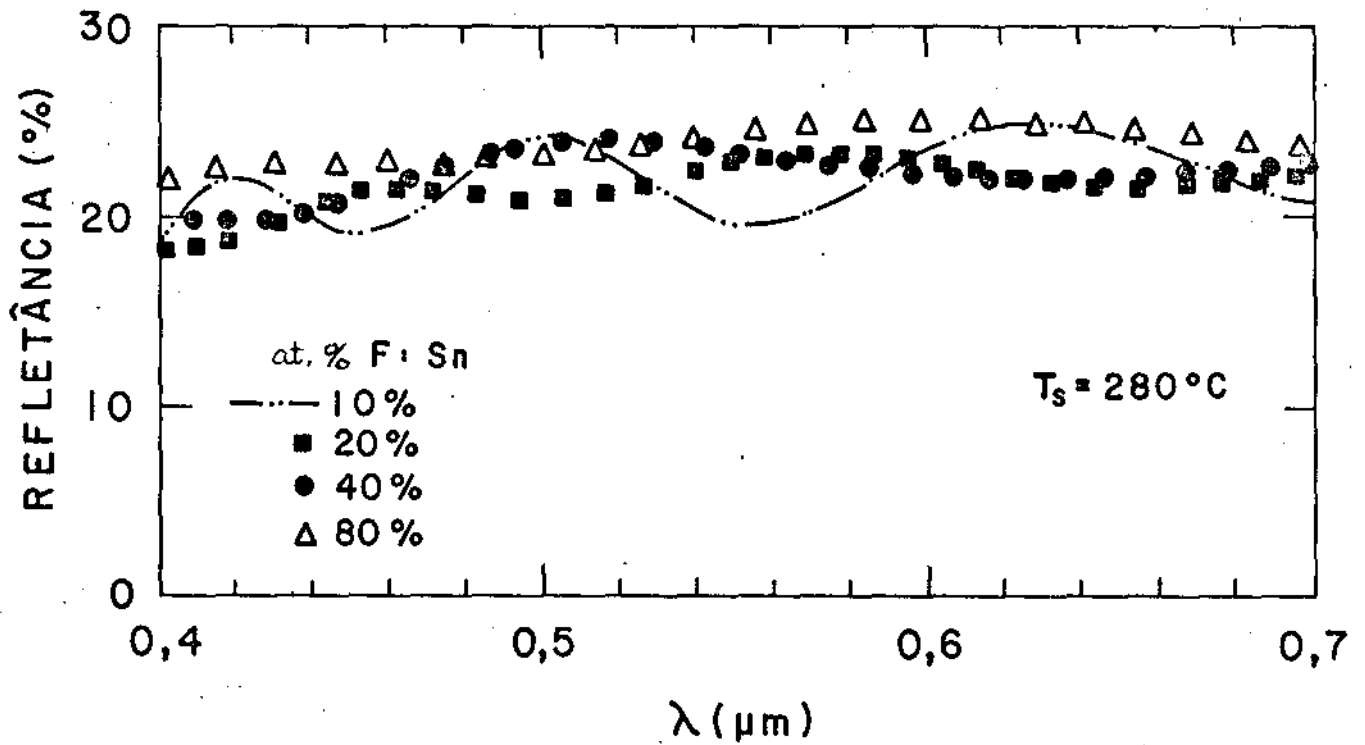
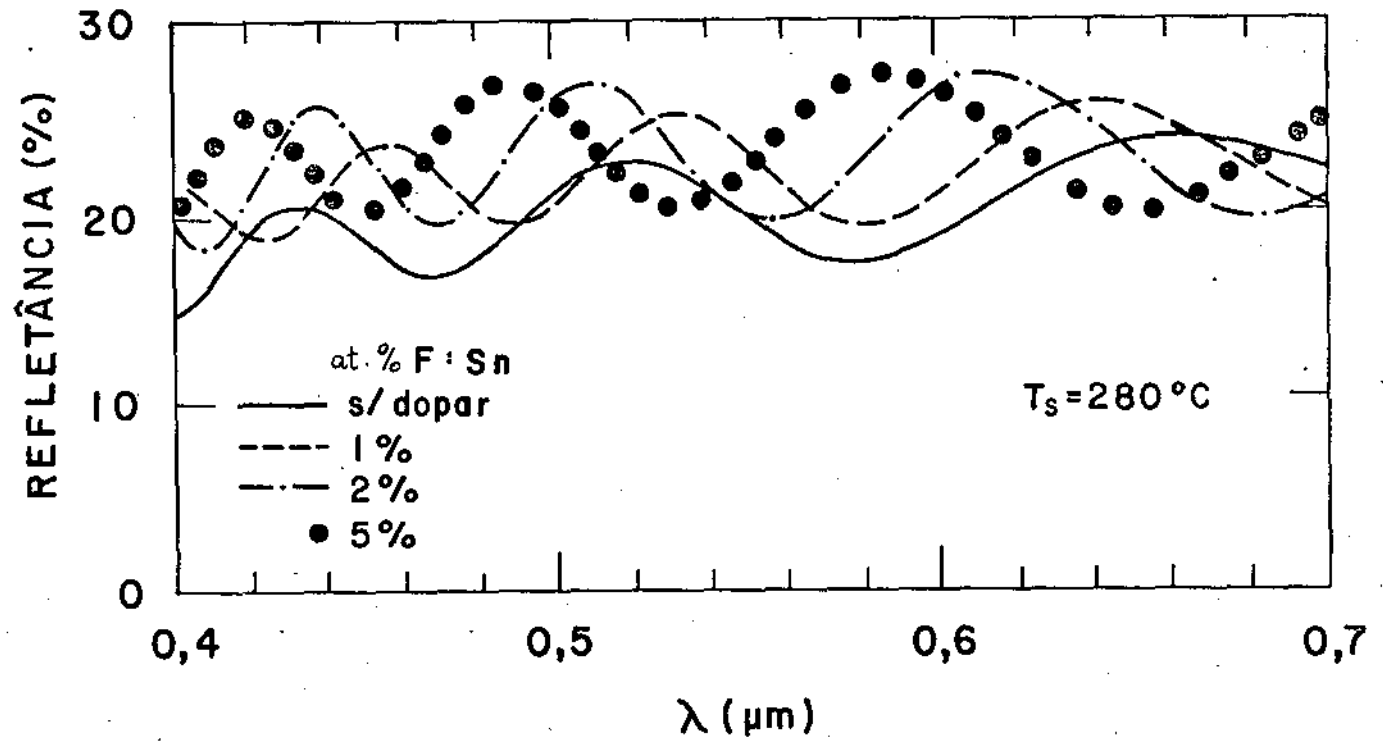


figura 4.4(b): Refletância espectral das amostras da série B.



te ( $\sim 0,6 - 0,7 \mu\text{m}$ ) temos que a amostra sem dopante possui uma absorção em torno de 1%, e as amostras com 1, 2 e 5 at.%F: Sn possuem, respectivamente, valores de  $A_\lambda$  iguais a aproximadamente 2,5%, 5,5% e 10,5%. Este aumento na absorção dos filmes não pode ser atribuído unicamente a um aumento na concentração de portadores livres com a dopagem, como mostraremos mais adiante, observou-se um aumento na rugosidade superficial dos filmes à medida que crescia a dopagem, o que provocaria um aumento na absorção devido a existência de múltiplas reflexões na superfície dos filmes. Este último efeito contribuiria para um achatamento das curvas de transmitância, o que podemos constatar nas figuras 4.1 e 4.2, ou seja, os seus máximos nunca atingem o valor da transmitância do substrato nas diversas figuras apresentadas.

#### 4.2.3 - Cálculo da Espessura dos Filmes, Índice de Refração e Coeficiente de Extinção

Denominaremos  $t$  a espessura do filme,  $n$  o índice de refração e  $k$  o coeficiente de extinção.  $n$  e  $k$  são funções do comprimento de onda ( $\lambda$ ). O nosso sistema consiste de um filme com espessura  $t$ , de índice de refração e coeficiente de extinção, respectivamente, iguais a  $\underline{n}$  e  $\underline{k}$  sobre um substrato de vidro Corning 7059 transparente com índice de refração constante igual a  $n_s = 1,5$ . Este sistema situado no ar está descrito na Fig. 2.4 do capítulo 2.

MANIFACIER e colaboradores<sup>(73)</sup> desenvolveram um método simples para a obtenção das constantes óticas e a espessura de um filme fino sobre um substrato transparente, basea-

do nas figuras de interferência que aparecem nas medidas da transmitância espectral com incidência normal. Segundo os autores no caso de fraca absorção,  $k^2 \ll (n-1)^2$  e  $k^2 \ll (n-n_s)^2$ , a expressão de transmitância se reduz a

$$T = \frac{16n_s n^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2C_1 C_2 \alpha \cos(4\pi nt/\lambda)} \quad (4.1.a)$$

$$\text{onde } C_1 = (n+1)(n_s+n) \quad (4.1.b)$$

$$C_2 = (n-1)(n_s-n) \quad (4.1.c)$$

$$\alpha = \exp(-4\pi kt/\lambda) \quad (4.1.d)$$

Geralmente, fora da região correspondente à absorção fundamental ( $h\nu < E_g$ ; energia da banda proibida) ou fora da região de absorção dos portadores livres (para comprimentos de onda maiores), a dispersão de  $n$  e  $k$  não é muito grande, e os máximos e mínimos de  $T$  na equação (4.1.a) ocorrem para

$$4\pi nt/\lambda = m\pi \quad (4.2)$$

onde  $m$  é um número inteiro associado à ordem de interferência. Para o caso mais usual ( $n > n_s$ , que corresponde a um filme semiconductor sobre um substrato transparente não absorvedor,  $C_2 < 0$ ) os valores extremos de transmitância são dados pelas fórmulas:

$$T_{\text{máx}} = 16n_s n^2 \alpha / (C_1 + C_2 \alpha)^2 \quad (4.3)$$

$$T_{\text{mín}} = 16n_s n^2 \alpha / (C_1 - C_2 \alpha)^2 \quad (4.4)$$

Supondo que  $T_{\text{máx}}$  e  $T_{\text{mín}}$  são funções em  $\lambda$  atra-

vés de  $n(\lambda)$  e  $\alpha(\lambda)$ , elas representam a envoltória do espectro de transmitância nos máximos ( $T_{\text{máx}}(\lambda)$ ) e mínimos ( $T_{\text{min}}(\lambda)$ ). Na Figura 4.5 temos um espectro típico de transmissão de um filme fino de  $\text{SnO}_2$  com espessura uniforme  $t = 0,9 \pm 0,04 \mu\text{m}$ , retirado da referência (73).

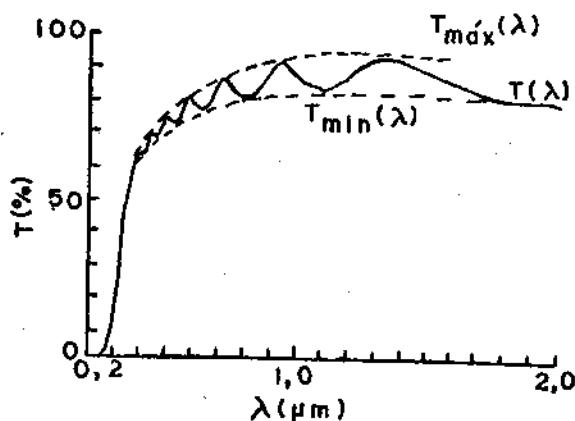


Figura 4.5 - Transmitância x comprimento de onda de um filme de  $\text{SnO}_2$  com espessura uniforme,  $t = 0,9 \pm 0,04 \mu\text{m}$  (73)

combinando as equações (4.3) e (4.4) obtém-se:

$$\alpha = \frac{C_1 [1 - (T_{\text{máx}}/T_{\text{min}})^{1/2}]}{C_2 [1 + (T_{\text{máx}}/T_{\text{min}})^{1/2}]} \quad (4.5)$$

Substituindo o valor de  $\alpha$  dado por (4.5) em (4.3) obtém-se:

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (4.6)$$

onde

$$N = \frac{1 + n_s^2}{2} + 2n_s \left( \frac{T_{\text{máx}} - T_{\text{min}}}{T_{\text{máx}} + T_{\text{min}}} \right) \quad (4.7)$$

A equação (4.6) mostra que  $n$  pode ser determinado explicitamente conhecendo-se  $T_{\text{máx}}$ ,  $T_{\text{mín}}$  e  $n_s$  para o mesmo comprimento de onda. Conhecendo-se  $n$  pode-se determinar  $\alpha$  com o auxílio da equação (4.5). A espessura  $t$  do filme pode ser calculada utilizando dois pontos de máximo ou mínimo através da equação (4.2), obviamente sendo  $n$  determinado a priori.

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2 [n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (4.8)$$

onde  $M$  é o número de oscilações entre dois extremos (por exemplo,  $M = 1$  entre dois máximos ou mínimos consecutivos);  $\lambda_1$ ,  $n(\lambda_1)$  e  $\lambda_2$ ,  $n(\lambda_2)$ , são os comprimentos de onda e índice de refração correspondentes. Conhecendo-se  $t$  e  $\alpha$  é possível calcular o coeficiente de extinção  $k$  através da equação (4.1.d).

Utilizando este procedimento calculamos  $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$  e  $t$  para todos os nossos filmes das séries A e B, tomando como valores de máximos e mínimos apenas os pontos onde os filmes eram mais transparentes, em geral, para  $\lambda \geq 0,5 \mu\text{m}$ . Somente não foi possível determinar as constantes óticas e a espessura das amostras da série B com 40 e 80 at.% F:Sn em solução pois estas possuem máximos e mínimos de interferência pouco definidos.

Segundo os autores este método supõe que o filme seja homogêneo e de faces paralelas, bem como as variações de  $n$  e  $k$  com o comprimento de onda sejam pequenas. A primeira condição com certeza não deve ser preenchida pelos



nossos filmes pois eles são inhomogêneos em espessura e possuem uma superfície rugosa. A segunda condição requer que os cálculos de  $n$  e  $k$  sejam efetuados com os máximos e mínimos que ocorram em comprimentos de onda fora da região de absorção fundamental (geralmente  $\lambda \gtrsim 0,5\mu\text{m}$ ). Além disso, a simplificação dos cálculos, para o caso de amostras fracamente absorvedoras, requer  $k < 0,1$ . Dos resultados obtidos constatamos que os valores de  $k$  calculados nunca ultrapassam este limite.

Com os cálculos efetuados verificamos que as amostras da série A crescidas com  $T_s = 250^\circ\text{C}$  possuem índice de refração maior,  $1,8 < n < 2,0$ , que as amostras crescidas em temperaturas maiores de substrato, as quais possuem  $1,6 < n < 1,9$ . As amostras da série B crescidas com  $T_s = 280^\circ\text{C}$  possuem valores de  $n$  entre 1,8 e 1,95. Nota-se que para a maioria das amostras o índice de refração é menor para comprimentos de onda próximos ao limite estabelecido de  $0,5\ \mu\text{m}$ , abaixo do qual ocorre absorção. Não se verificou qualquer comportamento sistemático de  $n$  com a dopagem.

O coeficiente de extinção, em torno de  $1 \times 10^{-2}$  para as amostras sem dopar cresce com o aumento da concentração de F em solução para todas as nossas amostras. Os filmes crescidos com temperaturas de substrato maiores ( $T_s = 400^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ ) possuem  $k(\lambda)$  ligeiramente menores. Além disso, notamos que o coeficiente de extinção é maior para os comprimentos de onda que crescem na direção do infravermelho. Este comportamento é particularmente mais evidente para as amostras crescidas em temperaturas menores de substrato ( $250^\circ\text{C} < T_s < 350^\circ\text{C}$ ).

A espessura das amostras variou entre aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$  e  $1,8 \mu\text{m}$ , sendo maior para temperaturas mais altas de substrato e, em geral, menor para as maiores concentrações de flúor em solução.

Um outro método por nós empregado para a determinação das constantes óticas e espessura de nossos filmes foi desenvolvida por CISNEROS e colaboradores<sup>(74)</sup>. Este método está baseado no comportamento da transmitância de um filme fino nas regiões transparente e absorvedora. A primeira região é utilizada para determinação de  $n(\lambda)$  e  $t$ , e a segunda parte permite a determinação de  $k(\lambda)$  e eventualmente a energia da banda proibida. O uso correto da equação teórica para a transmitância espectral com incidência normal, na qual geralmente se supõe que o substrato transparente é um meio semi-infinito, exige que os dados experimentais sejam corrigidos de forma a considerar as reflexões que ocorrem em ambos os lados do substrato. Os autores, portanto, desenvolveram fórmulas empíricas para os fatores de correção a serem usados em ambas as regiões do espectro, cujos cálculos necessitam apenas dos dados de transmitância.

O espectro de transmitância na região do visível e infravermelho próximo de filmes semicondutores pode usualmente ser dividido em três regiões: na região I o coeficiente de extinção é muito pequeno, isto é  $k < 10^{-2}$ , e a figura de interferência é muito similar a de um dielétrico, na região II  $k$  possui valores crescentes à medida que a energia do fóton se aproxima da energia da banda proibida ( $E_g$ ) e finalmente a região III é caracterizada por grandes valores dos coeficientes de extinção, transmitância extremamente baixa e eventualmente grandes variações no índice de refração. O

referido artigo trata das regiões I e II.

Para a caracterização da amostra é necessário atribuir a cada extremo (máximo ou mínimo) que aparece na figura de interferência uma ordem  $m$ , pois sabemos que a ocorrência de extremo requer:

$$\frac{4\pi nt}{\lambda_m} = m\pi \quad (4.9)$$

onde  $m = 1, 2, 3, \dots$ . Para o caso em que  $n > n_s$ , os máximos têm número de ordem par, e os mínimos ímpar.

A espessura ótica  $d_m$  é definida como sendo

$$d_m = nt = \frac{m\lambda_m}{4} \quad (4.10)$$

A determinação de  $m$  pode ser feita combinando várias equações (4.9) para cada extremo que ocorre nas medidas de transmitância, como também traçando uma reta na qual se atribui ao eixo  $x$  valores de  $m$  e ao eixo  $y$  os valores de energia correspondentes a cada  $\lambda_m$ . Neste último caso aproveita-se o fato de que  $m$  é proporcional a  $1/\lambda_m$  (equação 4.9), ou seja, diretamente proporcional à energia; atribui-se  $m = 0$  (intersecção da reta com o eixo  $x$ ) ao ponto em que a energia é também nula e às diversas ordens atribuem-se valores de  $m$ , contados a partir de  $m = 0$ , compatíveis com o fato de serem máximos ou mínimos.

Usando os dados de transmitância da região I a correção para as reflexões que ocorrem nas faces do substrato é tal que sendo  $T'$  a transmitância medida e  $T$  a transmitância "real"

$$T = T'[1 + A(T'-B)] \quad (4.11)$$

No caso de filmes com  $2 \leq n \leq 4$  depositados sobre substratos de vidro ou quartzo  $a = 0,044$  e  $B = 0,010$ , valores estes que fornecem uma excelente concordância entre as equações empírica e exata. Para a região II um outro fator de correção pode ser definido. Além disso, nas tabelas fornecidas pelo referido artigo os valores de espessura são calculados nos pontos de mínimo e a espessura do filme é considerada como sendo a média aritmética dos valores obtidos. O coeficiente de extinção é calculado nos pontos de máximo e interpolados os valores nos mínimos. O índice de refração é calculado a partir do conhecimento das espessuras média ( $t$ ) e ótica ( $d_m$ ). Na região I, de baixa absorção, define-se:

$$T_{\min}^O(n_s, n) = \frac{4n_s n^2}{(n_s + n^2)^2} \approx 0,79 \quad (n=2) \quad (4.12)$$

$$F = \frac{T_{\min}(m, n_s, n, k)}{T_{\min}^O(n_s, n)} \quad (4.13)$$

$$T_{\max}^O(n_s) = \frac{4n_s}{(1 + n_s)^2} = 0,96 \quad (n_s = 1,5) \quad (4.14)$$

$$G = \frac{T_{\max}(m, n_s, n, k)}{T_{\max}^O(n_s)} \quad (4.15)$$

F e G são determinadas a partir das expressões teóricas de transmitância considerando  $n = 2$  e diferentes valores de m.

Nas tabelas 4.1 (a) - (e) apresentamos os resultados obtidos por este método para as amostras da série B.

As amostras da série B com 20, 40, e 80 at.% F:Sn possuem uma transmitância muito baixa em todo o espectro me-

Tabela 4.1 (a)

Ts = 280°C - sem dopar

m	4	5	6	7	8
$\lambda_m$ ( $\mu\text{m}$ )	1,09	0,88	0,75	0,64	0,58
$d_m$ ( $\mu\text{m}$ )	1,09	1,1	1,125	1,12	1,16
T'	0,855	0,770	0,86	0,745	0,825
T	0,887	0,796	0,892	0,769	0,855
G	0,924	-	0,929	-	0,891
k	$1,15 \times 10^{-2}$	$(9,4 \times 10^{-3})$	$7,2 \times 10^{-3}$	$(7,8 \times 10^{-3})$	$8,4 \times 10^{-3}$
$n''$	-	1,96	-	2,06	-
F	-	0,933	-	0,930	-
$T_{\min}^0$	-	0,853	-	0,827	-
$n'$	-	1,82	-	1,88	-
$t_m$ ( $\mu\text{m}$ )	-	0,604	-	0,596	-
		$t = (0,600 \pm 0,006) \mu\text{m}$			
n	1,82	1,83	1,88	1,87	1,93

- Observações:
- (a)  $T = T' [ 1 + 0,044 (T' - 0,01) ]$
  - (b)  $G = T/0,96$ , definido nos pontos de máximo
  - (c)  $k$  é obtido a partir de um gráfico de  $G \times k$ ; os valores de  $k$  entre parênteses são interpolados
  - (d)  $n''$  é determinado através de um gráfico de  $T_{\min}^0 \times n''$ , para  $n_s = 1,5$ .  $T_{\min}^0$  é obtido dos valores de  $T$  experimentais nos pontos de mínimo.
  - (e)  $F$  é determinado a partir dos valores de  $k$ , supondo  $n=2$ .
  - (f)  $T_{\min}^0 = T/F$ .
  - (g)  $n'$  é determinado utilizando  $T_{\min}^0$  de (f)
  - (h)  $t_m = dm/n'$ ,  $t = \sum_m t_m$  e  $\Delta t = \left\{ \left[ \sum_m t_m^2 / N - \left( \sum_m t_m \right)^2 / N^2 \right] \right\} [ N / (N-1) ]$

Tabela 4.1 (b)

 $T_s = 280^\circ\text{C} - 1 \text{ at.} \% \text{ F:Sn}$ 

m	4	5	6	7	8	9	10
$\lambda_m (\mu\text{m})$	1,26	1,08	0,90	0,785	0,70	0,62	0,56
$d_m (\mu\text{m})$	1,26	1,35	1,35	1,37	1,40	1,40	1,40
T'	0,77	0,725	0,805	0,73	0,80	0,72	0,785
T	0,796	0,748	0,833	0,753	0,828	0,742	0,812
G	0,829	-	0,868	-	0,863	-	0,846
k	$2,7 \times 10^{-2}$	$(2,1 \times 10^{-2})$	$1,4 \times 10^{-2}$	$(1,3 \times 10^{-2})$	$1,1 \times 10^{-2}$	$(1,0 \times 10^{-2})$	$9,8 \times 10^{-3}$
$n''$	-	2,10	-	2,10	-	2,14	-
F	-	0,854	-	0,873	-	0,875	-
$T_{\min}^\circ$	-	0,876	-	0,863	-	0,848	-
$n'$	-	1,76	-	1,80	-	1,82	-
$t_m (\mu\text{m})$	-	0,767	-	0,761	-	0,769	-
		$t = (0,766 \pm 0,004) \mu\text{m}$					
n	1,64	1,76	1,76	1,79	1,83	1,83	1,83

Tabela 4.1 (c)

 $T_s = 280^{\circ}\text{C} - 2 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

m	4	5	6	7	8	9	10
$\lambda_m$ ( $\mu\text{m}$ )	1,24	1,05	0,885	0,77	0,685	0,615	0,55
dm ( $\mu\text{m}$ )	1,24	1,3125	1,3275	1,3475	1,37	1,38375	1,375
T'	0,72	0,675	0,75	0,68	0,75	0,675	0,735
T	0,742	0,695	0,774	0,700	0,774	0,695	0,758
G	0,773	-	0,806	-	0,806	-	0,790
k	$3,7 \times 10^{-2}$	$(2,9 \times 10^{-2})$	$2,1 \times 10^{-2}$	$(1,9 \times 10^{-2})$	$1,6 \times 10^{-2}$	$(1,5 \times 10^{-2})$	$1,3 \times 10^{-2}$
n''	-	2,26	-	2,26	-	2,26	-
F	-	0,802	-	0,820	-	0,817	-
$T_{\min}^{\circ}$	-	0,867	-	0,854	-	0,851	-
n'	-	1,78	-	1,82	-	1,82	-
$t_m$ ( $\mu\text{m}$ )	-	0,737	-	0,740	-	0,760	-
		$t = (0,75 \pm 0,01) \mu\text{m}$					
n	1,66	1,76	1,78	1,81	1,84	1,85	1,84

Tabela 4.1 (d)

 $T_s = 280^{\circ}\text{C} - 5 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

m	4	5	6	7	8
$\lambda_m$ ( m )	1,17	0,99	0,84	0,73	0,645
$d_m$ ( m )	1,17	1,2375	1,26	1,2775	1,29
$T'$	0,67	0,63	0,70	0,63	0,695
$T$	0,689	0,647	0,721	0,644	0,716
$G$	0,718	-	0,751	-	0,746
$k$	$4,7 \times 10^{-2}$	$(3,8 \times 10^{-2})$	$2,8 \times 10^{-2}$	$(2,5 \times 10^{-2})$	$2,1 \times 10^{-2}$
$n''$	-	2,42	-	2,46	-
$F$	-	0,75	-	0,768	-
$T_{\min}^{\circ}$	-	0,863	-	0,839	-
$n'$	-	1,80	-	1,86	-
$t_m$ ( $\mu\text{m}$ )	-	0,688	-	0,687	-
$t = (0,687 \pm 0,001) \mu\text{m}$					
$n$	1,70	1,80	1,83	1,86	1,88

Tabela 4.1 (e)

 $T_s = 280^{\circ}\text{C} - 10 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

m	4	5	6	7	8
$\lambda_m$ ( $\mu\text{m}$ )	1,0	0,84	0,715	0,625	0,55
$d_m$ ( $\mu\text{m}$ )	1,0	1,05	1,0725	1,09375	1,1
$T'$	0,61	0,57	0,62	0,56	0,60
$T$	0,626	0,584	0,637	0,574	0,616
$G$	0,652	-	0,664	-	0,642
$k$	$6,4 \times 10^{-2}$	$(5,2 \times 10^{-2})$	$4,0 \times 10^{-2}$	$(3,7 \times 10^{-2})$	$3,3 \times 10^{-2}$
$n''$	-	2,64	-	2,68	-
$F$	-	0,656	-	0,672	-
$T_{\min}^{\circ}$	-	0,877	-	0,854	-
$n'$	-	1,74	-	1,82	-
$T_m$ ( m )	-	0,603	-	0,601	-
$t = (0,602 \pm 0,002) \mu\text{m}$					
$n$	1,66	1,74	1,78	1,82	1,83



dido, bem como apresentam extremos pouco definidos e em alguns casos próximos à banda de absorção fundamental, o que tornou impossível a determinação da espessura e a caracterização ótica destas amostras.

Os valores de  $n$ ,  $k$  e  $t$  calculados por este último método mostram que: (a) o índice de refração decresce com o aumento do comprimento de onda; nenhuma modificação sistemática de  $n$  com a dopagem pode ser observada. (b) o coeficiente de extinção em torno de  $1 \times 10^{-2}$  é maior para comprimentos de onda que se estendem para a região do infravermelho; as amostras mais dopadas possuem valores maiores de  $k$ . (c) os filmes desta série têm valores de espessura menores que  $1 \mu\text{m}$ .

Utilizamos também este segundo método para determinar  $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$  e  $t$  de nossa amostra crescida com  $T_s = 250^\circ\text{C}$  sem dopante (Figura 4.1(a)). Verificamos uma boa concordância entre os valores de transmitância experimentais e teóricos, estes últimos calculados a partir dos valores de  $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$  e  $t$  nos extremos (Tabela 4.2).

Tabela 4.2

Comparação entre os Valores de  $T(\lambda)$  Experimentais e Teóricos

Amostra:  $T_s = 250^\circ\text{C}$  - sem dopar

$\lambda (\mu\text{m})$	$T(\lambda)$ experimental	$T(\lambda)$ teórico
0,45	0,60	0,59
0,51	0,70	0,695
0,55	0,665	0,655
0,62	0,775	0,76
0,70	0,70	0,685
0,81	0,80	0,80
0,95	0,72	0,70
1,15	0,79	0,78

Comparando os resultados obtidos pelo primeiro<sup>(73)</sup> e segundo<sup>(74)</sup> métodos para as nossas amostras da série B podemos verificar que: (a) os valores de  $n$  calculados pelo segundo método decrescem quando  $\lambda$  cresce para a região do infravermelho e nesta região são menores que os valores de  $n$  calculados pelo primeiro método, (b) os valores de  $k$  para as amostras mais dopadas (2,5 e 10 at.% F:Sn) calculadas pelo segundo método são maiores que os respectivos valores calculados pelo primeiro método, (c) a espessura dos filmes calculada pelo segundo método é menor que os respectivos valores obtidos pelo primeiro método.

Nas Tabelas 4.3 a 4.7 apresentamos as constantes óticas e a espessura de todas as nossas amostras da série A calculados pelo método da referência (74).

Tabela 4.3 (a)

 $T_s = 250^\circ\text{C} - \text{sem dopar}$ 

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,51	1,96	1,7
0,55	1,90	1,3
0,62	1,91	1,3
0,70	1,89	1,4
0,81	1,87	1,4
0,95	1,83	1,9
1,15	1,77	2,3
$t = (0,650 \pm 0,004) \mu\text{m}$		

Tabela 4.3 (b)

 $T_s = 250^\circ\text{C} - 1 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,55	1,86	1,1
0,63	1,86	1,1
0,73	1,85	1,0
0,86	1,82	1,4
1,05	1,77	1,7
$t = (0,592 \pm 0,008) \mu\text{m}$		

Tabela 4.3 (c)

 $T_s = 250^{\circ}\text{C} - 2 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,51	1,82	0,90
0,59	1,87	0,90
0,65	1,80	0,94
0,76	1,80	0,97
0,89	1,76	1,3
1,09	1,72	1,6
$t = (0,63 \pm 0,07) \mu\text{m}$		

Tabela 4.3 (d)

 $T_s = 250^{\circ}\text{C} - 5 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k \times 10^{-2}$
0,51	1,90	1,6
0,58	1,92	1,6
0,65	1,88	1,7
0,76	1,88	1,8
0,89	1,84	2,5
1,07	1,77	3,1
$t = (0,61 \pm 0,01) \mu\text{m}$		

Tabela 4.3 (e)

 $T_s = 250^{\circ}\text{C} - 10 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,515	1,93	1,8
0,575	1,88	1,9
0,67	1,88	1,9
0,78	1,83	2,5
0,94	1,76	3,1
$t = (0,534 \pm 0,001) \mu\text{m}$		

Tabela 4.3 (f)

 $T_s = 250^{\circ}\text{C} - 20 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k \times 10^{-2}$
0,55	2,14	4,0
0,63	2,10	5,3
0,74	2,06	6,7
0,884	1,96	8,0
$t = (0,45 \pm 0,03) \mu\text{m}$		

Tabela 4.4 (a)

 $T_s = 300^{\circ}\text{C}$  sem dopar

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,66	1,80	1,5
0,72	1,77	1,4
0,82	1,79	1,3
0,92	1,76	1,2
1,07	1,75	1,1
1,27	1,73	1,4
1,52	1,67	1,6
$t = (0,92 \pm 0,02) \mu\text{m}$		

Tabela 4.4 (b)

 $T_s = 300^{\circ}\text{C} - 1 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,75	1,76	1,3
0,86	1,80	1,3
0,97	1,77	1,2
1,13	1,77	1,1
1,34	1,75	1,5
1,59	1,66	1,9
$t = (0,96 \pm 0,02) \mu\text{m}$		

Tabela 4.4 (c)

 $T_s = 300^{\circ}\text{C} - 2 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,70	1,80	0,90
0,80	1,82	0,94
0,90	1,80	0,88
1,04	1,78	0,82
1,24	1,77	1,0
1,50	1,71	1,2
$t = (0,88 \pm 0,01)\mu\text{m}$		

Tabela 4.4 (d)

 $T_s = 300^{\circ}\text{C} - 5 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,72	1,80	1,3
0,82	1,82	1,3
0,92	1,79	1,3
1,07	1,79	1,3
1,27	1,77	1,7
1,53	1,70	2,1
$t = (0,90 \pm 0,01)\mu\text{m}$		

Tabela 4.4 (e)

 $T_s = 300^{\circ}\text{C} - 10 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,81	1,79	2,5
0,91	1,76	2,6
1,07	1,77	2,6
1,25	1,73	3,3
1,47	1,62	4,0
$t = (0,91 \pm 0,01)\mu\text{m}$		

Tabela 4.4 (f)

 $T_s = 300^{\circ}\text{C} - 20 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,58	1,83	1,1
0,63	1,79	1,1
0,70	1,77	1,1
0,79	1,75	1,1
0,92	1,74	1,1
1,08	1,71	1,5
1,32	1,67	1,8
$t = (0,79 \pm 0,02)\mu\text{m}$		

Tabela 4.4 (g)

 $T_s = 300^{\circ}\text{C} - 40 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,57	1,69	2,5
0,65	1,71	2,5
0,74	1,70	2,5
0,85	1,68	2,5
1,01	1,66	3,3
1,23	1,62	4,0
$t = (0,76 \pm 0,04)\mu\text{m}$		

Tabela 4.5 (a)

 $T_s = 350^\circ\text{C}$  - sem dopar

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,67	1,79	1,2
0,76	1,80	1,2
0,86	1,79	1,2
1,01	1,80	1,1
1,19	1,76	1,4
1,45	1,72	1,6
$t = (0,84 \pm 0,01)\mu\text{m}$		

Tabela 4.5 (b)

 $T_s = 350^\circ\text{C}$  - 1 at.% F:Sn

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,74	1,79	1,3
0,84	1,81	1,3
0,94	1,77	1,3
1,1	1,78	1,2
1,3	1,75	1,7
1,55	1,67	2,3
$t = (0,93 \pm 0,01)\mu\text{m}$		

Tabela 4.5 (c)

 $T_s = 350^\circ\text{C}$  - 2 at.% F:Sn

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,54	1,82	1,3
0,60	1,84	1,3
0,65	1,79	1,2
0,74	1,82	1,0
0,84	1,80	0,98
0,96	1,77	0,94
1,13	1,73	1,4
1,37	1,68	1,8
$T = (0,82 \pm 0,03)\mu\text{m}$		

Tabela 4.5 (d)

 $T_s = 350^\circ\text{C}$  - 5 at.% F:Sn

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,65	1,89	1,9
0,71	1,86	1,9
0,80	1,86	1,8
0,89	1,82	2,0
1,04	1,82	2,1
1,22	1,78	2,2
$t = (0,86 \pm 0,05)\mu\text{m}$		

Tabela 4.5 (e)

 $T_s = 350^{\circ}\text{C} - 10 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,72	1,88	2,3
0,78	1,78	2,3
0,92	1,80	2,3
1,08	1,76	2,9
1,27	1,66	3,5
$t = (0,77 \pm 0,03) \mu\text{m}$		

Tabela 4.5 (f)

 $T_s = 350^{\circ}\text{C} - 20 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,73	1,90	2,6
0,78	1,78	2,8
0,92	1,80	2,9
1,10	1,79	3,0
$t = (0,77 \pm 0,04) \mu\text{m}$		

Tabela 4.5 (g)

 $T_s = 350^{\circ}\text{C} - 40 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,67	1,73	5,6
0,80	1,77	5,6
0,95	1,75	5,6
$t = (0,68 \pm 0,09) \mu\text{m}$		

Tabela 4.6 (a)

 $T_s = 400^{\circ}\text{C} - \text{sem dopar}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,95	1,80	1,3
1,03	1,76	1,2
1,17	1,77	1,1
1,32	1,75	1,1
1,54	1,75	1,1
1,84	1,74	1,1
$t = (1,32 \pm 0,06) \mu\text{m}$		

Tabela 4.6 (b)

 $T_s = 400^{\circ}\text{C} - 1 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,9	1,77	1,1
1,04	1,82	1,1
1,16	1,77	1,0
1,36	1,78	0,95
1,63	1,78	1,2
1,96	1,71	1,4
$t = (1,145 \pm 0,005) \mu\text{m}$		

Tabela 4.6 (c)

 $T_s = 400^\circ\text{C} - 2 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,83	1,82	1,2
0,90	1,78	1,1
1,02	1,79	1,0
1,15	1,77	1,1
1,33	1,75	1,1
1,60	1,75	1,5
1,93	1,69	1,9

$t = (1,14 \pm 0,03) \mu\text{m}$

Tabela 4.6 (d)

 $T_s = 400^\circ\text{C} - 5 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,71	1,87	1,2
0,80	1,85	1,1
0,93	1,84	0,96
1,1	1,81	1,0
1,36	1,79	1,1
1,84	1,82	1,1

$t = (0,76 \pm 0,05) \mu\text{m}$

Tabela 4.6 (e)

 $T_s = 400^\circ\text{C} - 10 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,55	1,81	1,3
0,65	1,84	1,3
0,77	1,81	1,3
0,95	1,79	1,2
1,25	1,77	1,8
1,80	1,69	2,4

$t = (0,53 \pm 0,03) \mu\text{m}$

Tabela 4.6 (f)

 $T_s = 400^\circ\text{C} - 20 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,57	1,79	1,6
0,67	1,80	1,6
0,79	1,77	1,7
0,97	1,74	1,8
1,3	1,75	3,1
1,8	1,62	4,3

$t = (0,56 \pm 0,01) \mu\text{m}$

Tabela 4.6 (g)

 $T_s = 400^\circ\text{C} - 40 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,72	1,85	4,4
0,81	1,82	5,0
0,93	1,79	5,6
1,1	1,76	7,0
1,35	1,73	8,4

$(0,78 \pm 0,01) \mu\text{m}$

Tabela 4.7. (a)

 $T_s = 450^\circ\text{C}$  - sem dopar

$\lambda(\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,88	1,79	1,2
0,95	1,74	1,1
1,07	1,74	0,90
1,21	1,72	0,93
1,43	1,74	0,96
1,70	1,73	1,0
2,075	1,69	1,1
$t = (1,23 \pm 0,04)\mu\text{m}$		

Tabela 4.7. (b)

 $T_s = 450^\circ\text{C}$  - 1 at.% F:Sn

$\lambda(\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,69	1,83	1,2
0,73	1,74	1,1
0,83	1,76	0,9
0,98	1,73	0,8
1,09	1,74	0,7
1,3	1,73	0,8
1,6	1,70	0,8
$t = (0,94 \pm 0,03)\mu\text{m}$		

Tabela 4.7. (c)

 $T_s = 450^\circ\text{C}$  - 2 at.% F:Sn

$\lambda(\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,82	1,83	0,98
0,87	1,75	0,87
1,0	1,79	0,76
1,13	1,77	0,67
1,3	1,74	0,58
1,55	1,73	0,73
1,9	1,70	0,88
$t = (1,12 \pm 0,04)\mu\text{m}$		

Tabela 4.7. (d)

 $T_s = 450^\circ\text{C}$  - 5 at. % F:Sn

$\lambda(\mu\text{m})$	$n(\lambda)$	$k(\lambda) \times 10^{-2}$
0,80	1,80	0,98
0,86	1,74	0,85
0,97	1,75	0,72
1,09	1,72	0,60
1,27	1,72	0,48
1,52	1,71	0,59
1,87	1,68	0,70
$t = (1,11 \pm 0,04)\mu\text{m}$		



Tabela 4.7 (e)

 $T_s = 450^{\circ}\text{C} - 10 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,75	1,80	1,4
0,85	1,81	1,4
0,93	1,74	1,3
1,1	1,76	1,2
1,3	1,73	1,2
$t = (0,94 \pm 0,03)\mu\text{m}$		

Tabela 4.7 (f)

 $T_s = 450^{\circ}\text{C} - 20 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,97	1,75	2,0
1,17	1,81	2,0
1,37	1,77	2,2
1,7	1,75	2,3
$t = (0,97 \pm 0,01)\mu\text{m}$		

Tabela 4.7 (g)

 $T_s = 450^{\circ}\text{C} - 40 \text{ at.}\% \text{ F:Sn}$ 

$\lambda (\mu\text{m})$	$n (\lambda)$	$k (\lambda) \times 10^{-2}$
0,85	1,82	2,5
0,95	1,78	2,6
1,12	1,80	2,6
1,3	1,74	3,0
1,62	1,73	3,3
$t = (0,93 \pm 0,03)\mu\text{m}$		

Quando comparamos os valores de  $n_2(\lambda)$ ,  $k_2(\lambda)$  e  $t_2^+$  obtidos por este segundo método para as amostras da série A, com os respectivos valores de  $n_1(\lambda)$ ,  $k_1(\lambda)$  e  $t_1^{++}$  calculados pelo primeiro método pudemos verificar que, tal qual a série B de amostras crescidas com  $T_s = 280^\circ\text{C}$  vale  $n_2 < n_1$  (infravermelho)  $k_2 < k_1$  e  $t_2 < t_1$ , exceção feita para os valores do índice de refração das amostras crescidas com  $T_s = 250^\circ\text{C}$  que não apresentam um comportamento sistemático.

O fato do segundo método introduzir correções para as reflexões que ocorrem nas interfaces do substrato, como também o fornecimento de valores de  $n$  que crescem à medida que a energia se aproxima da região de absorção fundamental e, para as amostras mais dopadas a obtenção de valores de  $k$  maiores que aqueles obtidos pelo primeiro método, são indícios de que a aplicação deste método para a determinação das constantes óticas e espessuras é mais adequada. Além disso, a boa concordância entre os valores  $T(\lambda)$  experimentais e teóricos (Tabela 4.2) se constitui num dado a mais para a confiabilidade deste segundo método.

O cálculo dos valores da transmitância espectral nos pontos extremos, utilizando os resultados fornecidos pelo primeiro método, chegaram a apresentar discrepâncias de até 10% com relação aos resultados experimentais, cálculos estes efetuados para a amostra com  $T_s = 250^\circ\text{C}$ , sem dopar.

---

(+) O índice 2 se refere ao segundo método.

(++) O índice 1 se refere ao primeiro método.

### 4.3 - Propriedades Elétricas dos Filmes de SnO<sub>2</sub>:F

De acordo com o método descrito na seção 3.5 medimos a resistência de folha  $R_s$  de nossas amostras e calculamos a resistividade, de acordo com a equação (3.3),  $\rho = R_s t$ , tomando como valores de espessura os resultados obtidos pelo método descrito na referência (74). Nas Tabelas 4.8 a 4.13 apresentamos os resultados.

Tabela 4.8

$R_s$ ,  $t$  e  $\rho$  para as amostras crescidas com  $T_s = 250^\circ\text{C}$ .

Amostra	$R_s$ ( $\Omega$ )	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $10^{-3} \Omega\text{cm}$ )
sem dopar	$78 \pm 1$	$0,650 \pm 0,004$	$5,1 \pm 0,1$
1 at.% F:Sn	$73 \pm 1$	$0,592 \pm 0,008$	$4,3 \pm 0,1$
2	$64 \pm 1$	$0,63 \pm 0,07$	$4,0 \pm 0,5$
5	$42 \pm 1$	$0,61 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,1$
10	$34 \pm 1$	$0,534 \pm 0,001$	$1,8 \pm 0,1$
20	$28 \pm 1$	$0,45 \pm 0,03$	$1,3 \pm 0,1$
40	$32 \pm 1$	-	-

Tabela 4.9

$R_s$ ,  $t$  e  $\rho$  para as amostras crescidas com  $T_s = 300^\circ\text{C}$

Amostra	$R_s$ ( $\Omega$ )	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $10^{-3} \Omega\text{cm}$ )
sem dopar	$56 \pm 1$	$0,92 \pm 0,02$	$5,2 \pm 0,2$
1 at % F:Sn	$46 \pm 1$	$0,96 \pm 0,02$	$4,4 \pm 0,2$
2	$68 \pm 1$	$0,88 \pm 0,01$	$6,0 \pm 0,2$
5	$42 \pm 1$	$0,90 \pm 0,01$	$3,8 \pm 0,1$
10	$21 \pm 1$	$0,91 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,1$
20	$36 \pm 1$	$0,79 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,2$
40	$27 \pm 1$	$0,76 \pm 0,04$	$2,1 \pm 0,2$

Tabela 4.10

$R_s$ ,  $t$  e  $\rho$  para as amostras crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$

Amostra	$R_s$ ( $\Omega$ )	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $10^{-3} \Omega\text{cm}$ )
sem dopar	$70 \pm 1$	$0,84 \pm 0,01$	$5,9 \pm 0,2$
1 at.% F:Sn	$40 \pm 1$	$0,93 \pm 0,01$	$3,7 \pm 0,1$
2	$40 \pm 1$	$0,82 \pm 0,03$	$3,3 \pm 0,2$
5	$22 \pm 1$	$0,86 \pm 0,05$	$1,9 \pm 0,2$
10	$20 \pm 1$	$0,77 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,1$
20	$14 \pm 1$	$0,77 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,1$
40	$12 \pm 1$	$0,68 \pm 0,09$	$0,8 \pm 0,2$

Tabela 4.11

$R_s$ ,  $t$  e  $\rho$  para as amostras crescidas com  $T_s = 400^\circ\text{C}$

Amostra	$R_s$ ( $\Omega$ )	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $10^{-2} \Omega\text{cm}$ )
sem dopar	$267 \pm 2$	$1,32 \pm 0,06$	$3,5 \pm 0,2$
1 at.% F:Sn	$251 \pm 2$	$1,145 \pm 0,005$	$2,87 \pm 0,04$
2	$188 \pm 1$	$1,14 \pm 0,03$	$2,14 \pm 0,07$
5	$319 \pm 2$	$0,76 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,2$
10	$499 \pm 2$	$0,53 \pm 0,03$	$2,6 \pm 0,2$
20	$169 \pm 1$	$0,56 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,02$
40	$40 \pm 1$	$0,78 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$

Tabela 4.12

$R_s$ ,  $t$  e  $\rho$  para as amostras crescidas com  $T_s = 450^\circ\text{C}$

Amostra	$R_s$ ( $\Omega$ )	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $10^{-1}\Omega\text{cm}$ )
sem dopar	$2760 \pm 16$	$1,23 \pm 0,04$	$3,4 \pm 0,1$
1 at. % F:Sn	$2620 \pm 16$	$0,94 \pm 0,03$	$2,46 \pm 0,09$
2	$2260 \pm 16$	$1,12 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,1$
5	$2650 \pm 16$	$1,11 \pm 0,04$	$2,9 \pm 0,1$
10	$1470 \pm 13$	$0,94 \pm 0,03$	$1,38 \pm 0,06$
20	$280 \pm 11$	$0,97 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
40	$200 \pm 10$	$0,93 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,02$

Tabela 4.13

$R_s$ ,  $t$  e  $\rho$  para as amostras crescidas com  $T_s = 230^\circ\text{C}$

Amostra	$R_s$ ( $\Omega$ )	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $10^{-3}\Omega\text{cm}$ )
sem dopar	$116 \pm 1$	$0,600 \pm 0,006$	$7,0 \pm 0,1$
1 at.% F:Sn	$41 \pm 1$	$0,766 \pm 0,04$	$3,14 \pm 0,09$
2	$39 \pm 1$	$0,75 \pm 0,01$	$2,9 \pm 0,1$
5	$33 \pm 1$	$0,687 \pm 0,001$	$2,26 \pm 0,07$
10	$30 \pm 1$	$0,602 \pm 0,002$	$1,81 \pm 0,07$
20	$31 \pm 1$	-	-
40	$40 \pm 1$	-	-
80	$50 \pm 1$	-	-

A variação da tensão (V) e da corrente (I) utilizadas no cálculo do erro na determinação de  $R_s$  (equação 3.2) foram, respectivamente 0,1 mV e 1  $\mu$ A para as amostras com  $T_s$  iguais a 250°C, 280°C, 300°C, 350°C e 400°C; para as amostras com  $T_s = 450^\circ\text{C}$  utilizamos  $\Delta V = 1\text{mV}$  e  $\Delta I = 1\ \mu\text{A}$ .

Para todas as nossas amostras das séries A e B podemos constatar que a resistividade decresce com o aumento da dopagem. Para as amostras crescidas com temperatura de substrato entre 250°C e 350°C a resistividade é da ordem de  $10^{-3}\ \Omega\text{cm}$  e não chega a decrescer uma ordem de grandeza. As amostras crescidas com  $T_s = 400^\circ\text{C}$  e  $T_s = 450^\circ\text{C}$  possuem, respectivamente, resistividades da ordem de  $10^{-2}\ \Omega\text{cm}$  e  $10^{-1}\ \Omega\text{cm}$ , valores estes que chegam a decrescer em uma ordem de grandeza para as amostras mais dopadas (20 at.% e 40 at.% F:Sn em solução).

#### 4.4 - Propriedades de transportes dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$

A análise das propriedades de transporte de nossos filmes foi feita com os resultados das medidas de efeito Hall, cuja montagem experimental está descrita na seção 3.6.

A verificação do sinal, positivo ou negativo, da tensão Hall tendo em vista as ligações utilizadas, forneceu o seguinte resultado: todas as nossas amostras analisadas são do tipo n, ou seja, os portadores de carga são elétrons.

A fim de avaliar a priori a necessidade de medidas de  $R_H$  versus T, medimos para uma de nossas amostras da série A ( $T_s = 400^\circ\text{C}$  - sem dopar) a tensão Hall como função da

temperatura em alguns pontos. Escolhemos esta amostra porque possuía um valor de resistividade ( $\sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ) intermediário entre os outros valores obtidos ( $10^{-3} - 10^{-1} \Omega\text{cm}$ ). Para efetuar as medidas a amostra foi colocada num recipiente evacuado ( $\sim 10^{-2}$  Torr), em contato com  $\text{N}_2$  líquido. Esperava-se atingir a temperatura do  $\text{N}_2$  líquido ( $\sim 77\text{K}$ ), e então gradativamente aumentava-se a temperatura da amostra através de um controlador de temperatura ligado a um sensor de Ge. Todo este sistema de medidas pertence ao Laboratório de Efeito Hall do Instituto de Física da UNICAMP. Medimos a tensão Hall para campo direto e campo reverso nas temperaturas de 100, 120, 140 e 160K, obtendo um valor médio, invariante com a temperatura, de  $(17 \pm 1) \mu\text{V}$ . Este mesmo valor da tensão Hall foi obtido à temperatura ambiente (300K). Como o coeficiente Hall independe da temperatura, concluímos que esta amostra se comporta como um semicondutor degenerado, ou seja, com o comportamento mais parecido com o de um metal do que com o de um semicondutor típico<sup>(68)</sup>. Consequentemente, como as amostras mais interessantes, do ponto de vista da resistividade, possuem valores de  $\rho$  mais baixos que o da amostra estudada, é de se esperar que também para elas  $R_H$  independa de T, o que nos permite considerar válidas as equações (3.10) e (3.11). Somente a amostra crescida a  $450^\circ\text{C}$ , sem dopar, que possui resistividade de  $3,4 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$  mereceria ser também analisada por medidas de  $R_H$  versus T, entretanto, como veremos mais adiante, sua concentração de portadores, em torno de  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  é suficientemente alta para supormos que ela também se comporta como um semicondutor degenerado.

Optamos por verificar dois efeitos:

- 1º - a variação de  $R_H$ ,  $\mu_H$  e  $N$  com a temperatura de deposição.  
 2º - a variação de  $R_H$ ,  $\mu_H$  e  $N$  com a concentração de dopante.

Para avaliar a dependência das propriedades de transporte com a temperatura do substrato foram analisadas todas as amostras da série A crescidas sem dopante. Em segundo lugar, com o objetivo de estudar o efeito da dopagem nas propriedades de transporte das amostras, analisamos todos os filmes crescidos com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  e diferentes concentrações de dopante, a saber: sem dopar, 1, 2, 5, 10, 20 e 40 at.% F:Sn.

É bom salientar, que para as amostras com alta concentração de portadores ( $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), a flutuação no valor da tensão Hall medida ( $\Delta V_H$ ) é da mesma ordem de grandeza de  $V_H$ , para campos magnéticos em torno de 5KG. Para todas as medidas foi verificado, embora numa pequena faixa (4kG - 6kG) a linearidade de  $V_H$  com  $B_z$  (equação 3.12), bem como  $V_H$  foi medida para campo direto e reverso, donde obtivemos que a menos do sinal, os valores eram os mesmos.

Os valores de  $R_H$  que apresentaremos a seguir foram calculados com base na equação (3.12), para correntes  $I_x$  em torno de 100  $\mu\text{A}$  ( $\Delta I_x \sim 0,1 \mu\text{A}$ ), campo magnético  $B_z$  igual a 4kG ( $\Delta B_z \sim 0,2 \text{kG}$ ); as variações nas medidas de  $V_H$  foram de  $1 \mu\text{V}$  e os valores de espessura utilizados foram aqueles calculados pelo segundo método, ou seja:

$$R_H = \frac{\{(V_H \pm 1) \times 10^{-6}\} \{(t \pm \Delta t) \times 10^{-6}\}}{\{(I_x \pm 0,1) \times 10^{-6}\} \{0,40 \pm 0,02\}} \quad [\text{m}^3 \text{C}^{-1}] \quad (4.16)$$



onde  $V_H$  é dado em [ $\mu\text{V}$ ],  $t$  em [ $\mu\text{m}$ ] e  $I_x$  em [ $\mu\text{A}$ ]. Para as medi-  
das alternativas de resistividade ( $\rho_a$ ) utilizamos uma cor-  
rente de aproximadamente 100  $\mu\text{A}$ ; os erros superestimados nas me-  
didas da tensão foram 1mV e 0,1V, dependendo da escala uti-  
lizada na medida. Sabemos que  $\rho_a = RA/\ell$ , onde a área  $A$  que  
a corrente cruza é igual à espessura da amostra multiplicada  
pelo seu tamanho (0,30 cm), e  $\ell$  é igual a 1,30 cm para to-  
das as nossas amostras.

Nas Tabelas 4.14 e 4.15 apresentamos os resulta-  
dos.

Tabela 4.14

Resultados das medidas de efeito Hall e resistividade  
para todas as amostras da série A - sem dopar.

Amostra $T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$V_H$ ( $\mu\text{V}$ )	$R_H$ ( $\text{cm}^3\text{C}^{-1}$ )	$N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\rho_a$ ( $\Omega\text{cm}$ )
250	$2^{\pm 1}$	$(3,2^{\pm 1,8})10^{-2}$	$(1,9^{\pm 1,1})10^{20}$	$6,3^{\pm 3,7}$	$(5,1^{\pm 0,1})10^{-3}$	$(2,1^{\pm 0,5})10^{-1}$
300	$10^{\pm 1}$	$(2,3^{\pm 0,4})10^{-1}$	$(2,7^{\pm 0,5})10^{19}$	$44,2^{\pm 9,4}$	$(5,2^{\pm 0,2})10^{-3}$	$(5,5^{\pm 1,5})10^{-1}$
350	$8^{\pm 1}$	$(1,7^{\pm 0,3})$	$(3,7^{\pm 0,7})10^{19}$	$28,8^{\pm 6,1}$	$(5,9^{\pm 0,2})10^{-3}$	$(6,6^{\pm 1,6})10^{-1}$
400	$17^{\pm 1}$	$(5,6^{\pm 0,9})10^{-1}$	$(1,1^{\pm 0,2})10^{19}$	$16,0^{\pm 3,5}$	$(3,5^{\pm 0,2})10^{-2}$	$(3,1^{\pm 0,8})10^{-1}$
450	$170^{\pm 1}$	$(5,2^{\pm 0,7})$	$(1,2^{\pm 0,2})10^{18}$	$15,3^{\pm 2,5}$	$(3,4^{\pm 0,1})10^{-1}$	$(2,7^{\pm 0,6})10^{-1}$

Dos resultados apresentados na Tabela 4.14 po-  
demos verificar que:

- a concentração de portadores livres ( $N$ ) é menor para as amostras crescidas com maiores temperaturas de substrato, o que concorda com os dados de resistividade obtidos pelo método de quatro pontas ( $\rho$ ).
- para  $T_s \geq 300^{\circ}\text{C}$  a mobilidade Hall ( $\mu_H$ ) decresce com o aumento da temperatura de deposição,  $\mu_H$  apresenta um valor máximo para  $T_s \sim 300^{\circ}\text{C}$ .

(c) exceto para a amostra crescida com  $T_s = 250^\circ\text{C}$ , sem dopar, os resultados de  $\rho_a$  concordam com os dados anteriormente obtidos para  $\rho$ . Acreditamos que possa ter ocorrido problema de contato com a amostra depositada a  $250^\circ\text{C}$ , pois para baixas temperaturas de substrato os filmes não possuem boas propriedades de aderência ao substrato.

Tabela 4.15

Resultados das medidas de efeito Hall e resistividade para todas as amostras crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  e diferentes concentrações de dopante.

Amostra $T_s = 350^\circ\text{C}$	$V_H$ ( $\mu\text{V}$ )	$R_H$ ( $10^{-2} \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$ )	$N$ ( $10^{19} \text{cm}^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	$\rho$ ( $10^{-3} \Omega \text{cm}$ )	$\rho_a$ ( $10^{-3} \Omega \text{cm}$ )
sem dopar	$8^{\pm 1}$	$17^{\pm 3}$	$3,7^{\pm 0,7}$	$28,8^{\pm 6,1}$	$5,9^{\pm 0,2}$	$6,6^{\pm 1,6}$
1 at. % F:Sn	$5^{\pm 1}$	$12^{\pm 3}$	$5,4^{\pm 1,4}$	$32,4^{\pm 9,0}$	$3,7^{\pm 0,1}$	$3,0^{\pm 0,9}$
2	$4^{\pm 1}$	$8,2^{\pm 2,8}$	$7,6^{\pm 2,6}$	$24,8^{\pm 10,0}$	$3,3^{\pm 0,2}$	$2,8^{\pm 0,9}$
5	$3^{\pm 1}$	$6,4^{\pm 2,9}$	$9,7^{\pm 4,3}$	$34^{\pm 19}$	$1,9^{\pm 0,2}$	$1,5^{\pm 0,4}$
10	$3^{\pm 1}$	$5,8^{\pm 2,5}$	$10,8^{\pm 4,7}$	$38^{\pm 19}$	$1,5^{\pm 0,1}$	$1,0^{\pm 0,3}$
20	$2^{\pm 1}$	$3,8^{\pm 2,3}$	$16,3^{\pm 9,8}$	$35^{\pm 24}$	$1,1^{\pm 0,1}$	$0,85^{\pm 0,24}$
40	$2^{\pm 1}$	$3,4^{\pm 2,3}$	$18,4^{\pm 12,6}$	$43^{\pm 39}$	$0,8^{\pm 0,2}$	$0,88^{\pm 0,31}$

Dos resultados na Tabela 4.15 podemos verificar que:

- a concentração de portadores livres ( $N$ ) aumenta com o aumento da concentração de F em solução.
- devido a imprecisão nas medidas, podemos apenas inferir que a mobilidade ou varia muito pouco com a dopagem ou cresce ligeiramente com o aumento da concentração de F.
- a resistividade decresce com o aumento da concentração de dopante. Os valores de  $\rho_a$  estão em boa concordância com os valores previamente medidos de  $\rho$ .

Para as amostras sem dopante crescidas em diferentes temperaturas de substrato, acreditamos que o decréscimo da mobilidade com o aumento da temperatura de deposição ( $T_s \geq 300^\circ\text{C}$ ) se deve a dois fatores. Primeiro, a um aumento na resistividade à medida que  $T_s$  cresce e, segundo, a uma menor concentração de  $\text{Cl}$  para temperaturas de substratos maiores<sup>(8)</sup> que preferencialmente ocupariam os contornos de grão, passivando as armadilhas de portadores aí presentes.

A baixa mobilidade da amostra crescida com  $T_s = 250^\circ\text{C}$  pode estar associada à presença de uma grande concentração de vacâncias, centros espalhadores de elétrons.

Para as amostras dopadas crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  acreditamos que o limiar para alta mobilidade está em aproximadamente  $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . O fato da mobilidade variar muito pouco indica a existência de mecanismos de espalhamento de elétrons que limitam seu valor. A seguir, apresentaremos alguns cálculos teóricos de mobilidade, através dos quais discutiremos o papel que determinados mecanismos de espalhamento teriam nas propriedades de transporte elétrico de nossas amostras.

Os portadores livres podem interagir ("colidir") com uma grande variedade de centros espalhadores. Estes centros podem ser átomos de impurezas (ionizadas ou neutras), vibrações térmicas da rede (ópticas e acústicas), defeitos estruturais (vacâncias) e outros obstáculos. A interação entre os portadores e os centros espalhadores determina as propriedades de transporte do material, ou seja, dentre elas a mobilidade dos portadores livres<sup>(75)</sup>.

Para o caso de semicondutores do tipo  $n$  forte

mente dopados os principais mecanismos de espalhamento de elétrons são: impurezas ionizadas, vibrações óticas, e particularmente, para o caso de materiais policristalinos, a presença de armadilhas nos contornos de grão. As contribuições dos outros mecanismos de espalhamento como por exemplo, vibrações acústicas da rede e impurezas neutras podem na maioria das vezes ser desprezadas. A contribuição para a mobilidade calculada com base na teoria de Bardeen e Shockley devido ao espalhamento por vibrações acústicas fornece valores de  $\mu_A$  (mobilidade acústica) da ordem de  $1500 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  à temperatura ambiente<sup>(7,67,75)</sup>, valor este muito superior àqueles por nós obtidos experimentalmente. Além disso, a alta concentração de portadores livres favorece uma interação maior com os fônons óticos da rede cristalina<sup>(75)</sup>. Por outro lado, o espalhamento devido a impurezas neutras é desprezível uma vez que em semicondutores fortemente dopados as impurezas se encontram totalmente ionizadas, mesmo a baixas temperaturas<sup>(75)</sup>.

O procedimento para se obter o valor da mobilidade quando diferentes mecanismos de espalhamento estão presentes vem descrito abaixo. Sabemos que a condutividade elétrica  $\sigma$  é definida a partir da relação

$$j_x = \sigma E_x \quad (4.17)$$

onde  $j_x$  é a densidade de corrente e  $E_x$  é o campo elétrico aplicado na direção  $x$ . Além disso,

$$j_x = N e v_x \quad (4.18)$$

onde  $N$  é a concentração de elétrons e  $v_x$  a velocidade dos elétrons, desta forma

$$\sigma = \frac{v_x}{E_x} \times N e \quad (4.19)$$

Se a lei de Ohm é obedecida, o que ocorre geralmente, a condutividade independe do campo elétrico e portanto podemos escrever

$$\sigma = N e \mu \quad (4.20)$$

onde  $\mu$  é a velocidade de arraste dos elétrons por unidade de campo elétrico, ou, a mobilidade.

A expressão para a condutividade obtida a partir da teoria de Drude - Lorentz é<sup>(67)</sup>:

$$\sigma = \frac{4}{3} \times \frac{N e^2 \ell}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \quad (4.21)$$

onde  $\ell$  é o livre caminho médio e  $m^*$  a massa efetiva. Alternativamente, pode-se escrever:

$$\sigma = \frac{N e^2 \bar{\tau}}{m^*} \quad (4.22)$$

onde  $\bar{\tau}$  é o tempo de relaxação médio, o qual está relacionado com o livre caminho médio e a velocidade média (ou energia média,  $\bar{\epsilon}$ ) através da expressão:

$$\bar{\tau} = \frac{\ell}{\bar{v}} = \ell \left( \frac{m^*}{2\bar{\epsilon}} \right)^{1/2} \quad (4.23)$$

Desta forma, lembrando a equação (4.20) temos

$$\mu = \frac{e \bar{\tau}}{m^*} \quad (4.24)$$

Quando diversos mecanismos de espalhamento estão presentes o tempo de relaxação resultante é obtido aplicando-se a seguinte regra de adição<sup>(67,75)</sup>:

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\tau_m} \quad (4.25)$$

Desta forma, temos que a mobilidade resultante é

$$\frac{1}{\mu} = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\mu_m} \quad (4.26)$$

onde  $\mu_m$  é a mobilidade associada a  $\tau_m$  para cada mecanismo de espalhamento.

Apesar de não possuímos medidas de massa efetiva, pois não dispúnhamos de espectrofotômetro de infravermelho confiável, tomamos um valor de  $m^*$  da literatura para filmes de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  com  $N \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (51,58) ( $m^* \sim 0,3 m_e$ ) e calculamos as contribuições para a mobilidade, devido a impurezas ionizadas ( $\mu_i$ ) usando a fórmula de Brooks-Herring<sup>(67)</sup>, e a mobilidade devido ao espalhamento por fônons óticos ( $\mu_{ot}$ ), considerando a teoria de espalhamento de elétron-fônon<sup>(76)</sup>.

Para o caso de um semiconductor degenerado temos:

$$\mu_i = \frac{3}{16\pi^2} \left( \frac{h}{e} \right)^3 \left( \frac{\epsilon_s}{m^*} \right)^2 \frac{1}{f(x)} \frac{N}{N_i} \quad (4.27)$$

onde 
$$x = \frac{1}{2} \left( \frac{h}{e} \right)^2 \left( \frac{\epsilon_s}{m^*} \right) \left( \frac{3N}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (4.28)$$

$$f(x) = \ln(1+x) - x/(1+x) \quad (4.29)$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js (constante de Planck)}$$

$$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C (carga do elétron)}$$

$$\epsilon_s = 4\pi\epsilon_0\epsilon = 1,1125 \times 10^{-10} \times \epsilon \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2} \text{ (constante dielétrica estática)}$$

$$m^* = y m_e = y \times 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg (massa efetiva)}$$

$N$  = concentração de portadores

$N_i$  = concentração de impurezas ionizadas

No limite de altas concentrações de portadores ( $N \sim 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ) podemos supor  $N = N_i$ . Para o caso de nossas amostras mais dopadas, com resistividade em torno de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , tomamos os seguintes valores para efetuar o cálculo de  $\mu_i$ :  $N = 1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ,  $y = 0,3^{(51,58)}$  e a constante dielétrica é igual a  $14^{(77,78)}$ , perpendicular ao eixo-c, uma vez que nossas amostras têm uma orientação preferencial de crescimento na direção do plano cristalográfico (200) como veremos mais adiante. Com estes valores obtivemos  $\mu_i = 277 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Desse resultado podemos concluir que existem outros mecanismos de espalhamento além do que ocorre nas impurezas ionizadas.

A mobilidade total calculada para o espalhamento devido a fônons óticos é dada por (76):

$$\frac{1}{\mu_{ot}} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\mu_{ot_i}} \quad (4.30)$$

Onde,  $\mu_{ot_i}$  está associada a cada um dos três fônons óticos longitudinais de um cristal de  $\text{SnO}_2$  medidos por VAN DAAI<sup>(78)</sup>, cujas temperaturas de Debye associadas são, respectivamente, 390K, 515K e 1080K. Considerando uma massa efetiva para o polaron de  $0,39 m_e$ , obtém-se:  $\mu_{ot_1} = 1300 [\exp(390/T) - 1]$ ,  $\mu_{ot_2} = 495 [\exp(515/T) - 1]$  e  $\mu_{ot_3} = 15,8 \exp[(1080/T) - 1]$   $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , que à temperatura ambiente (300K) fornece  $\mu_{ot_1} = 3470 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $\mu_{ot_2} = 2260 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  e  $\mu_{ot_3} = 562 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Usando a equação (4.30) obtém-se  $\mu_{ot} = 398 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Como  $\mu_i + \mu_{ot} < \mu$  (experimental) devemos considerar outros mecanismos de espalhamento como armadilhas nos contornos de grão e a existência de vacâncias de oxigênio.

Acreditamos que a mobilidade é muito pouco afetada pela presença de vacâncias de oxigênio, porque o aquecimento das amostras da série A crescidas com 10, 20 e 40 at.% F:Sn e  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , em ar a  $200^\circ\text{C}$  por uma hora numa estufa convencional (temperatura inicial =  $100^\circ\text{C}$ , tempo de 3 horas para atingir  $200^\circ\text{C}$ ) não modificou os valores obtidos para a resistividade dos filmes assim que crescidos, indicando que não ocorre oxidação das amostras.

Resta-nos ainda analisar a presença de armadilhas nos contornos de grão.

SETO<sup>(79)</sup> propôs um modelo para explicar seus



dados de concentração de portadores e mobilidade como função da concentração de dopante, e de mobilidade e resistividade como função da temperatura, para amostras de silício policristalino dopado com B, supondo que as propriedades elétricas de transporte são governadas pela presença de armadilhas de portadores nos contornos de grão. A seguir, apresentaremos brevemente as principais características desta teoria mencionadas na referência (79).

Um material policristalino é composto por pequenos cristalitos que se juntam nos contornos de grão. O ângulo entre cristalitos adjacentes é freqüentemente grande. Dentro de cada cristalito os átomos estão arranjados de uma maneira periódica, de tal forma que pode ser considerado como um pequeno monocristal. O contorno de grão é uma estrutura complexa, constituindo-se usualmente de uma poucas camadas atômicas de átomos desordenados. Átomos nos contornos de grão representam uma região de transição entre diferentes orientações de cristalitos vizinhos. Há duas escolas de pensamento a respeito dos efeitos do contorno de grão sobre as propriedades elétricas de semicondutores policristalinos dopados. Uma escola (80) acredita que o contorno de grão atua como um poço de átomos de impurezas devido à segregação destas nos contornos de grão. Conseqüentemente, a quantidade de impurezas dentro do cristalito fica reduzida, o que leva a uma concentração de portadores muito menor, comparada com uma concentração de impurezas uniformemente distribuída. Neste caso, a concentração de portadores não se aproxima da concentração do dopante até que todos os contornos de grão estejam saturados com átomos de impurezas. Sugere-se também que tal segregação provoca uma maior resistência no interior do grão que nos

seus contornos. Entretanto, mostrou-se que a segregação de átomos de boro só é significativa em silício fortemente dopado (13 at.% de B), não foi observada segregação para concentrações tão altas e menores que  $1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , o que obviamente contradiz as hipóteses desta primeira escola de pensamento. Por outro lado se a segregação de impurezas resulta numa redução da concentração de portadores é de se esperar que esta redução dependa do elemento que constitui a impureza. Verificou-se, entretanto, que tanto boro quanto fósforo, se comportam da mesma forma em silício policristalino.

A outra escola de pensamento<sup>(81,82)</sup> argumenta que, como os átomos no contorno de grão estão desordenados, há um grande número de defeitos devido a ligações atômicas incompletas. Isto resulta na formação de estados capazes de capturar portadores, imobilizando-os, o que reduz o número de portadores livres disponíveis para a condução elétrica. Depois de capturar os portadores móveis estas armadilhas se tornam eletricamente carregadas, criando uma barreira de potencial, que impede o movimento dos portadores de um cristalito para outro, reduzindo a mobilidade. Baseado neste modelo, para a mesma quantidade de dopante, a mobilidade e a concentração de portadores de um material policristalino deve ser menor que num monocristal do mesmo material.

SETO<sup>(79)</sup> acredita que as propriedades de transporte em filmes policristalinos de silício são governadas pela captura de portadores nos contornos de grão. Num material policristalino real, os cristalitos têm uma distribuição de tamanhos e formas irregulares. Para simplificar o modelo proposto, o autor assume que o silício policristalino é composto

por cristalitos idênticos de um mesmo tamanho de grão  $L(\text{cm})$ . Ele também assume que sô existe um único tipo de átomo de impureza, que todos os átomos de impureza estão ionizados e uniformemente distribuídos com uma concentração  $N(\text{cm}^{-3})$ . Além disso, supõe que a estrutura de bandas do silício monocristalino é aplicável dentro do cristalito e finalmente, que a espessura do contorno de grão é desprezível frente a  $L$  e contém  $Q_t(\text{cm}^{-2})$  armadilhas com energia  $E_t$  com respeito ao nível de Fermi intrínseco. Usando as hipóteses acima e uma região de depleção abrupta calcula-se o diagrama de energia dentro do cristalito; numa região de  $(L/2 - \ell)\text{cm}$  no contorno de grão todos os portadores livres são capturados pelas armadilhas, o que se constitui numa região de depleção. Os portadores móveis na região de depleção são desprezados. Embora o silício policristalino possua uma estrutura tridimensional, para o cálculo de suas propriedades de transporte é suficiente tratar o problema em uma dimensão. Para um dado cristalito, existem duas possíveis condições, dependendo da concentração de dopante: (a)  $LN < Q_t$  (pouco dopado) e (b)  $LN > Q_t$  (muito dopado). Tendo elétrons como portadores, a altura da barreira de potencial  $V_B$ , assume para os dois casos os respectivos valores:

$$(a) \quad V_B = \frac{eL^2N}{8\epsilon_s} \quad (4.31.a)$$

$$(b) \quad V_B = \frac{eQ_t^2}{8\epsilon_s N} \quad (4.31.b)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $\epsilon_s$  a constante dielétrica estática.

A mobilidade calculada é

$$\mu_g = Le \left( \frac{1}{2\pi m^* k_o T} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{-eV_B}{k_o T} \right) \quad (4.32)$$

Para o caso particular de um semiconductor fortemente degenerado  $eV_B = E_B \ll k_o T$ , em primeira aproximação podemos supor que a exponencial na equação (4.32) é praticamente igual a  $1 + E_B/k_o T$

$$\mu_g \cong \frac{Le (2\pi m^* k_o T)^{-1/2}}{(1 + E_B/k_o T)} \quad (4.33)$$

Para estimarmos a ordem de grandeza desta contribuição à mobilidade extrapolamos os resultados obtidos por SETO<sup>(79)</sup> para diferentes concentrações de portadores em Si policristalino. Para o cálculo de  $E_B$  utilizamos  $N = 1 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ,  $Q_t = 3,8 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  e constante dielétrica absoluta  $\epsilon = 14$ . Obtivemos  $E_B \sim 2 \times 10^{-4} \text{ eV}$ . Supusemos um tamanho de grão em torno de  $400 \text{ \AA}$  para as nossas amostras (obtido por medidas de difração de raios X), novamente uma massa efetiva  $m^* = 0,3m_e$  e temperatura ambiente. O valor obtido foi  $\mu_g = 75 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Tomando  $\mu_i$ ,  $\mu_{ot}$  e  $\mu_g$  como as três contribuições básicas para a mobilidade temos que a mobilidade teórica  $\mu_T$  é dada por:

$$\mu_T^{-1} = \mu_i^{-1} + \mu_{ot}^{-1} + \mu_g^{-1} \quad (4.34)$$

Obtivemos  $\mu_T \approx 51 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . O valor de  $\mu_T$  calculado é da mesma ordem de grandeza dos valores de mobilidade obtidos experimentalmente ( $20 - 40 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), mas superior, o que pode indicar a existência de outros mecanismos de espalhamento como por exemplo, a presença de átomos de impurezas na forma atômica como Sn intersticial ou ainda a presença de vacâncias de oxigênio.

Também para as nossas amostras sem dopante, todos os mecanismos de espalhamento acima mencionados estão presentes. Além disso, a presença de vacâncias de oxigênio, centros espalhadores de portadores, tendem a diminuir a mobilidade. Os átomos de flúor, quando incorporados em posições substitucionais de oxigênio tendem a minimizar este efeito<sup>(57)</sup>. Outro fator importante na análise da mobilidade de filmes de  $\text{SnO}_2$  crescidos por vaporização de uma solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  é a presença de Cl nos filmes. A incorporação de Cl é mais crítica para temperaturas mais baixas de substrato<sup>(8)</sup>. Temos razões fortes para suspeitar que tais íons se localizam nas regiões entre grãos, primeiro, porque o raio iônico do  $\text{Cl}^-$  ( $1.81\text{Å}$ ) é maior que o raio iônico do  $\text{O}^{2-}$  ( $1.36\text{Å}$ )<sup>(50)</sup> e segundo porque a concentração de cloro em amostras similares às nossas<sup>(8,83)</sup> decresce com a temperatura de substrato, e a resistividade não decresce significativamente para  $T_s \leq 350^\circ\text{C}$ . Ou seja, se o Cl fosse incorporado na rede do  $\text{SnO}_2$  em posições substitucionais seria de se esperar um decréscimo na resistividade com o aumento da concentração de cloro. Além disso, como veremos mais adiante, a concentração de cloro não decresce com o aumento da concentração de flúor. Destas considerações concluímos que devem existir áto-

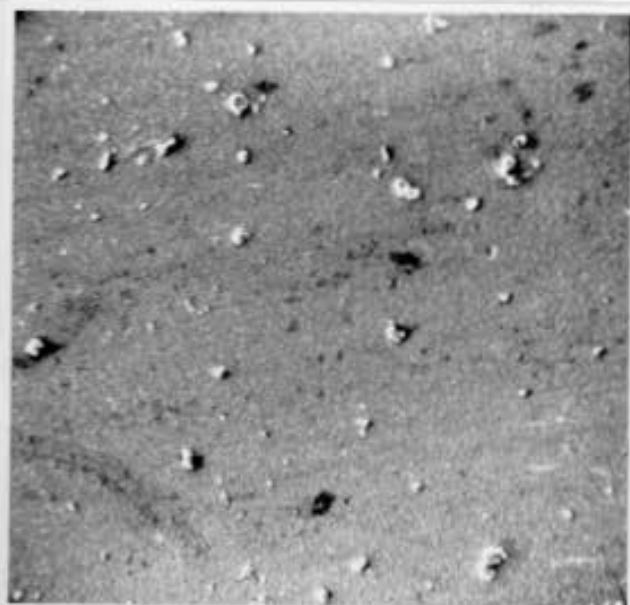
mos de cloro nas regiões dos contornos de grão, que agem como passivadores das ligações pendentes, e em concentrações suficientes para modular o potencial  $V_B$  em torno de um valor praticamente constante ou que decresce ligeiramente com a dopagem de flúor devido a um aumento no tamanho de grão (58). Obviamente, a presença de F e Cl no momento de crescimento dos filmes promove uma concorrência entre as posições substitucionais e os contornos de grão. Acreditamos que o Cl tende a ocupar as regiões entre grãos, enquanto que o F tende a ocupar as vacâncias de O, porque:

- (i) os raios iônicos do  $O^{2-}$  (1,36 Å) e do  $F^-$  (1,33 Å) são compatíveis, enquanto que o raio iônico do  $Cl^-$  (1,81 Å) é muito maior (51).
- (ii) a mobilidade é praticamente invariante com a inserção de flúor (Tabela 4.15 e referência (58)).
- (iii) a mobilidade é fortemente dependente da temperatura do substrato, a qual influi na concentração de Cl (Tabela 4.15 e referências (8) e (83)).

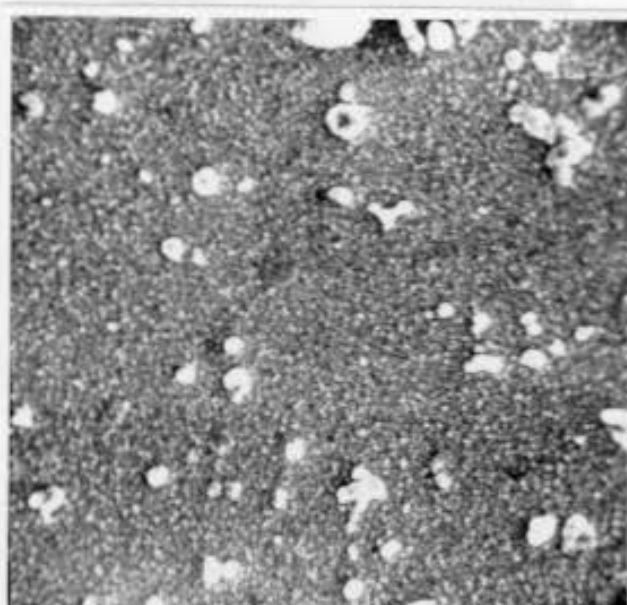
#### 4.5 - Análise Morfológica da Superfície dos Filmes

A análise morfológica da superfície dos filmes foi feita por microscopia eletrônica de varredura - MEV e por microscopia ótica de transmissão. Na Figura 4.6 apresentamos as amostras da série A crescidas com  $T_s = 350^\circ C$  sem dopante e com 20 at.% F:Sn e a amostra cresci

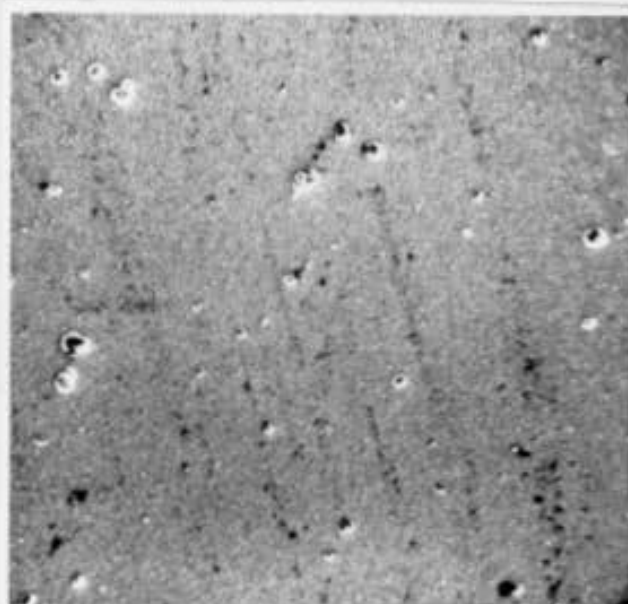
da com  $T_s = 450^\circ\text{C}$  sem dopante, a ampliação apresentada é a que corresponde a 800 vezes.



(a)  $T_s = 350^\circ\text{C}$  - sem dopante



(b)  $T_s = 350^\circ\text{C}$  - 20 at.% F:Sn

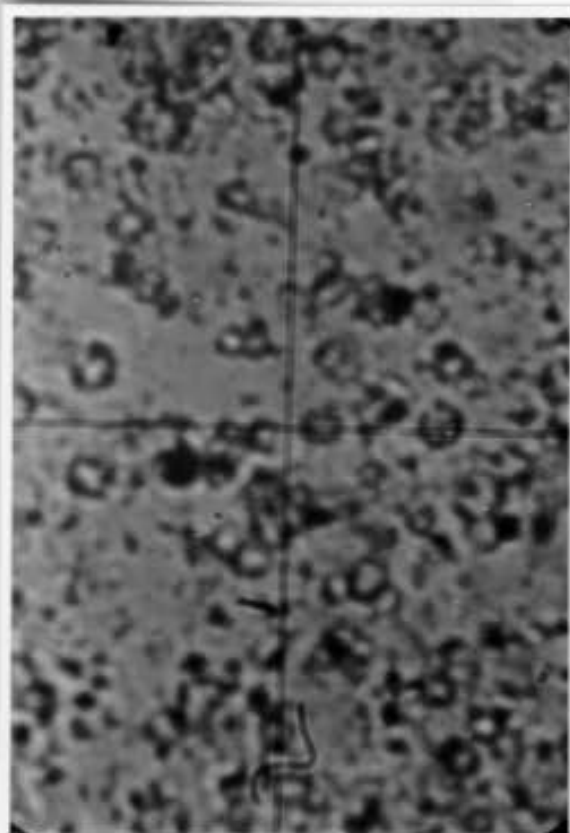


(c)  $T_s = 450^\circ\text{C}$  - sem dopante

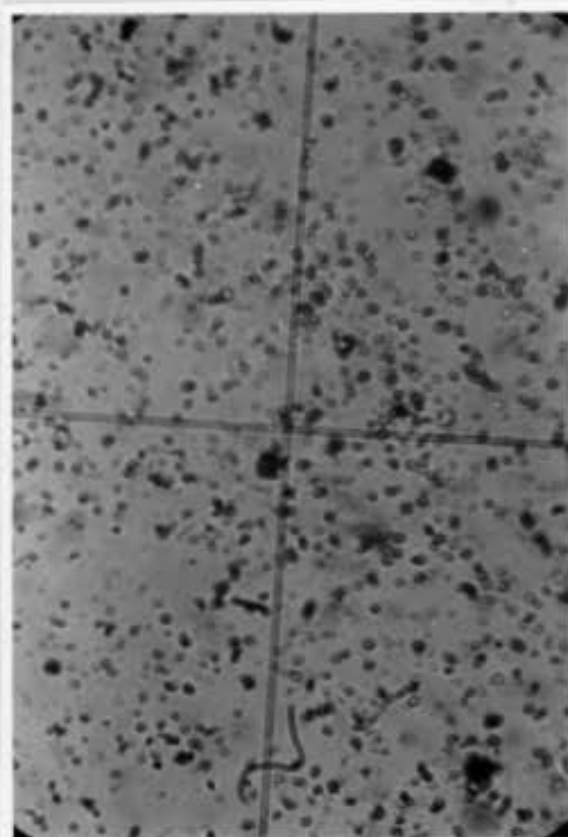
Figura 4.6 - Fotografias da superfície dos filmes por MEV com ampliação de 800 X (Escala:  $\frac{10 \mu\text{m}}{\text{---}}$ )

Figura 4.7 : Fotografias tiradas por transmissão das amostras da série B com ampliação de 180 vezes.

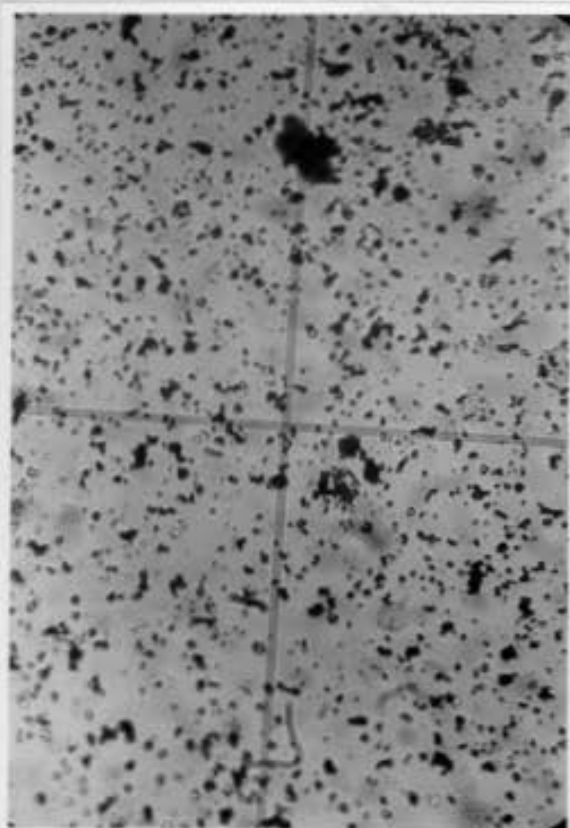
(Escala  $\rightarrow$  50  $\mu\text{m}$ )



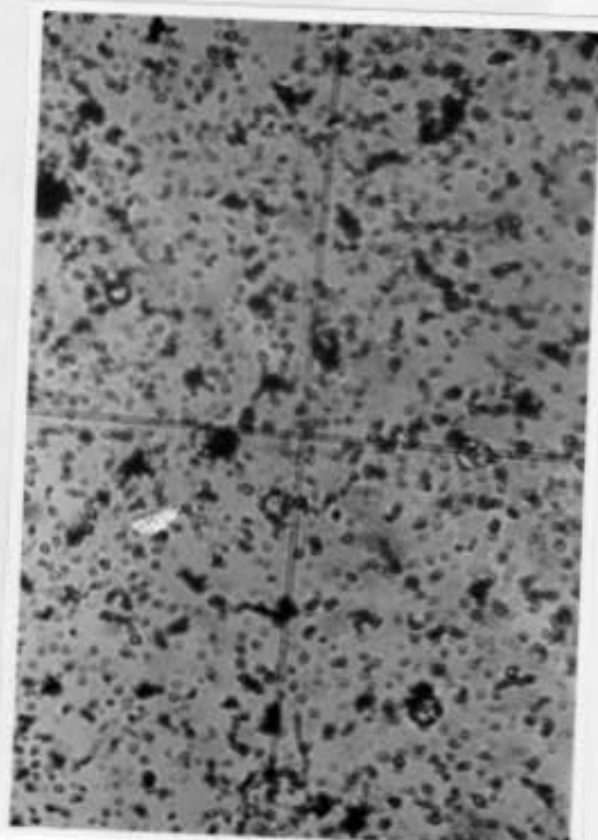
(a)  $T_g = 280^\circ\text{C}$  - sem dopante



(b)  $T_g = 280^\circ\text{C}$  - 1 at.% F:Sn



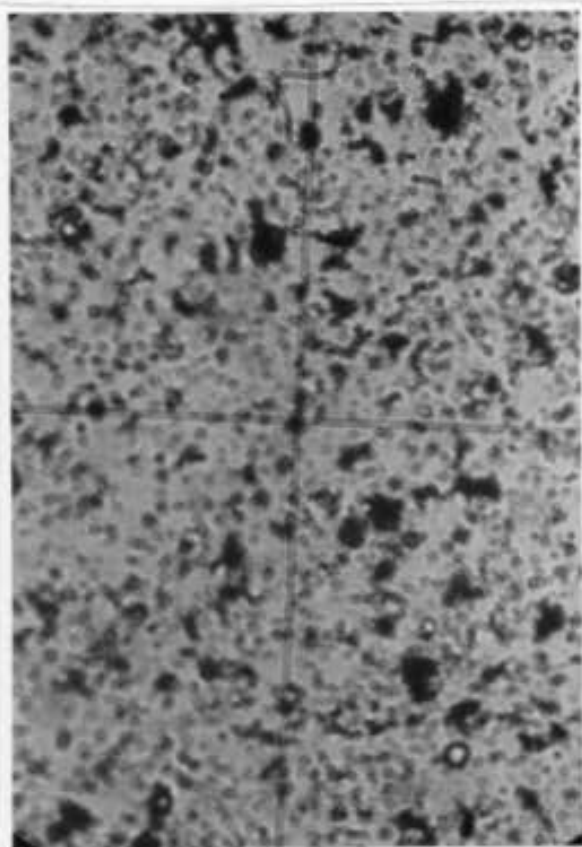
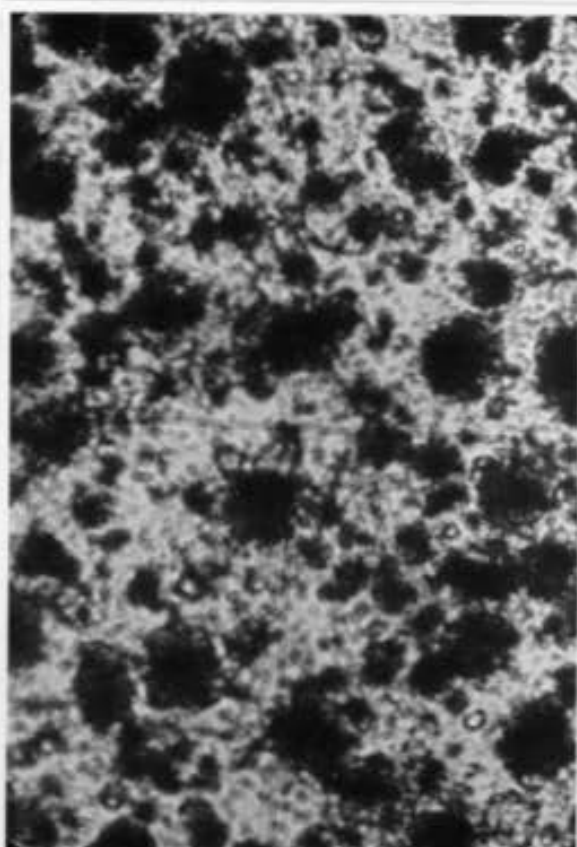
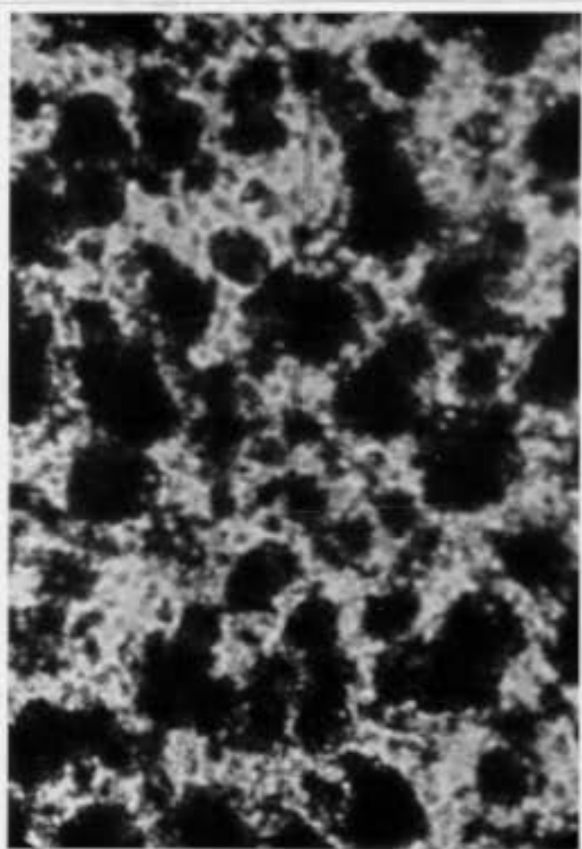
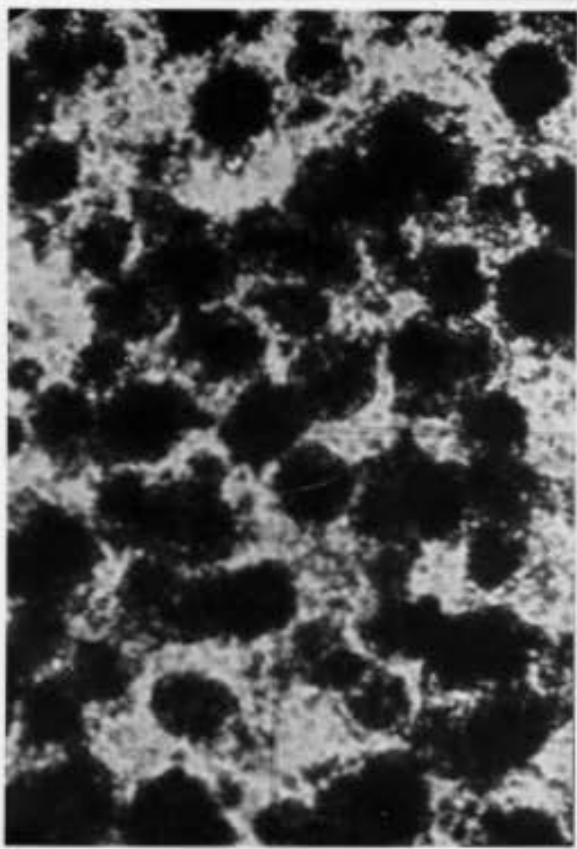
(c)  $T_g = 280^\circ\text{C}$  - 2 at.% F:Sn



(d)  $T_g = 280^\circ\text{C}$  - 5 at.% F:Sn



e) Figura 4.7 : continuação.

(Escala  $\rightarrow$  50  $\mu\text{m}$   $\leftarrow$ )(f)  $T_S = 280^\circ\text{C}$  - 10 at.%F:Sn(g)  $T_S = 280^\circ\text{C}$  - 20 at.%F:Sn(h)  $T_S = 280^\circ\text{C}$  - 40 at.%F:Sn(i)  $T_S = 280^\circ\text{C}$  - 80 at.%F:Sn

Como podemos verificar, a amostra crescida com dopante possui uma superfície mais rugosa que a correspondente amostra sem dopante. Os dois filmes depositados sem dopante, mas com diferentes temperaturas de substrato, possuem superfícies com as mesmas características morfológicas. As maiores ampliações não forneceram detalhes adicionais, além do que, a resolução é pior.

O fato de aumentar a rugosidade da superfície com o aumento da concentração de flúor em solução pode ser constatado a olho nũ, portanto optamos por utilizar um microscópio ótico para investigar a textura das amostras da série B ( $T_s = 280^\circ\text{C}$ ) crescidas sem dopante e com o dopante flúor.

As fotografias foram feitas por transmissão com uma ampliação de 180 vezes. Na figura 4.7 (a) - (h) apresentamos os resultados.

Como podemos verificar, à medida que a concentração de dopante aumenta, os filmes apresentam aglomerados de partículas cada vez maiores, o que contribui para diminuir drasticamente a transmitância na região do visível, confirmando as nossas medidas anteriores de transmitância espectral.

#### 4.6 - Determinação da Composição Química dos Filmes por Espectroscopia de Elétrons e de Massa.

O objetivo de estudar os filmes por espectroscopia Auger, ESCA e SIMS era tentar determinar quantitativa ou semi-quantitativamente a concentração de flúor em nossas amostras.

#### 4.6.1 - Espectroscopia Auger

O resultado das medidas por espectroscopia Auger das amostras da série SA, crescidas sobre Si monocristalino, foram apresentadas e discutidas na referência (8). As principais conclusões foram:

- (a) a análise das razões pico a pico das maiores estruturas do Sn e O indicaram que o componente básico dos filmes é o  $\text{SnO}_2$  <sup>(84)</sup>.
- (b) a concentração de cloro decresce com o aumento da temperatura de deposição do filme. De uma concentração de  $|\text{Cl}| \approx 3,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para  $T_s = 260^\circ\text{C}$  passa para  $|\text{Cl}| \approx 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  para  $T_s = 490^\circ\text{C}$ , valores estes calculados a partir dos dados de Auger e SIMS combinados. Nos espectros Auger, o pico de energia do cloro apareceu apenas na amostra depositada a  $260^\circ\text{C}$ , o que corresponde a cerca de 4,2 at.%.  
 (c) a concentração de cloro é constante em profundidade.

As amostras da série A com  $T_s = 250^\circ\text{C}$  e analisadas por espectroscopia Auger foram submetidas inicialmente a um bombardeamento de limpeza com feixe de  $\text{Ar}^+$ , com energia igual a 3 keV durante 50-180 segundos. Os picos de energia detectados pertenciam respectivamente ao Cl, Ar, C, Sn e O. A presença de Ar certamente se deve ao bombardeamento inicial, que deve implantar este material no filme e a presença de C pode advir do etanol presente na solução de vaporização ou de impurezas contidas na superfície dos filmes. Calculada a razão entre as maiores estruturas do Sn e do O verificou-se uma relação próxima a 2,0, característica do  $\text{SnO}_2$  <sup>(84)</sup>. O pico correspondente ao F só foi detectado na amostra de 40 at.%F:Sn

em solução. O cálculo semiquantitativo da concentração de Cl e F nas amostras foi feito com base na seguinte expressão (85):

$$C_{\alpha} = \frac{I_{\alpha}/S_{\alpha}}{\sum_x (I_x/S_x)} \quad (4.35)$$

onde  $C_{\alpha}$  é a concentração do elemento  $\alpha$ ,  $I_{\alpha}$  e  $I_x$  são as intensidades dos picos Auger detetados para todos os elementos e  $S_{\alpha}$  e  $S_x$  são as respectivas sensibilidades Auger\*. Como a cela unitária do  $\text{SnO}_2$  puro contém 2 átomos de Sn, 4 átomos de O e um volume igual a  $7,147 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ , temos um total de  $8,4 \times 10^{22}$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (86). Na tabela 4.16 apresentamos os resultados dos cálculos.

Tabela 4.16

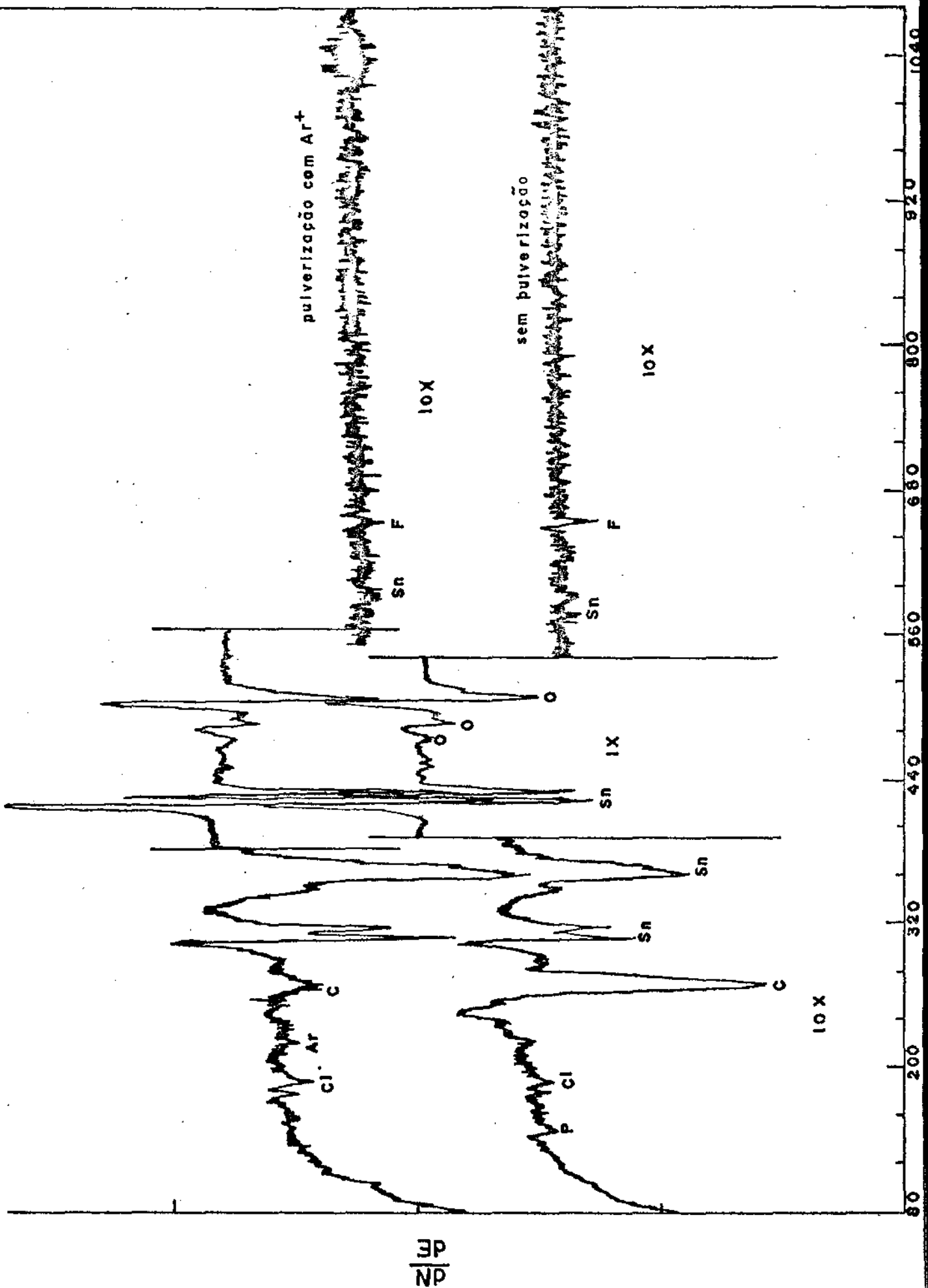
Concentração de Cl e F para as amostras com  $T_s = 250^{\circ}\text{C}$  (AES)

Amostra	Cl (at.%)	Cl ( $\text{cm}^{-3}$ )	F (at.%)	F ( $\text{cm}^{-3}$ )
sem dopar	0,50	$4,2 \times 10^{20}$	-	-
1 at.% F:Sn	0,40	$3,4 \times 10^{20}$	-	-
2 "	0,36	$3,0 \times 10^{20}$	-	-
5 "	0,45	$3,8 \times 10^{20}$	-	-
10 "	0,43	$3,6 \times 10^{20}$	-	-
20 "	0,41	$3,4 \times 10^{20}$	-	-
40 "	0,39	$3,3 \times 10^{20}$	0,73	$6,1 \times 10^{20}$

(\*)  $S_O = 0,4$ ;  $S_{\text{Sn}} = 0,9$ ;  $S_{\text{Cl}} = 1,0$  e  $S_F = 0,48$ .

Na tabela 4.16 podemos observar que a concentração de Cl é praticamente invariante com a dopagem de F, ficando entre os valores de  $\sim (3 - 4) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Por outro lado, F só pode ser detetado na amostra mais dopada. Como o flúor não foi detetado nas outras amostras também fortemente dopadas com 10 e 20 at.% F:Sn em solução, desconfiamos que a pulverização inicial com feixe de  $\text{Ar}^+$  pudesse provocar modificações na composição química das amostras. Além disso, sabe-se que o feixe de elétrons que ioniza os átomos da superfície da amostra enquanto se tira o espectro Auger, pode promover uma desorção das espécies presentes na superfície, o que acarreta um decréscimo exponencial do sinal Auger dos elementos como função do tempo. Em particular, Cl<sup>(87)</sup> e F<sup>(87,88)</sup> possuem uma alta taxa de desorção induzida por elétrons, ou seja, as ligações químicas se rompem devido ao bombardeamento pelo feixe de elétrons e o Cl e F são removidos da superfície dos filmes. A presença de hidrogênio em nossas amostras<sup>(8)</sup>, faz com que ocorra a hipótese de que tal qual os halogênios, H sofre desorção. A evolução de cloro e flúor na forma de HCl e HF pode ocorrer também, entretanto, é mais provável que deixem a superfície sem reagir, porque é necessário um tempo de permanência na mesma para poder se unir ao H desorvido. Em resumo, tanto a pulverização inicial com  $\text{Ar}^+$ , como o próprio feixe de elétrons que bombardeia a amostra para se obter o espectro Auger, podem promover uma desorção das espécies mais fracamente ligadas da superfície dos filmes. Experimentalmente verificamos que o feixe de  $\text{Ar}^+$  provoca desorção do flúor, entretanto o pico do cloro aumenta com a pulverização. Na Figura 4.8 apresentamos o espectro Auger da amostra depositada com  $T_s = 250^\circ\text{C}$  e 40 at.% F:Sn em

figura 4.8: Espectro Auger sem e com pulverização da amostra depositada a 250 °C e 40 at.% F:Sn em solução.



solução antes e depois da pulverização por um feixe de  $\text{Ar}^+$  por 3 minutos.

Fazendo o cálculo para a concentração de Cl e F antes da pulverização obtêm-se, respectivamente 0,32 at.% e 1,33 at. %, que correspondem a  $2,7 \times 10^{20}$  átomos  $\text{Cl.cm}^{-3}$  e  $1,12 \times 10^{21}$  átomos  $\text{F.cm}^{-3}$ .

A série de amostras crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  sem dopar e dopadas com flúor foram também analisadas por espectroscopia Auger. Tendo em vista os resultados obtidos com a amostra crescida a  $250^\circ\text{C}$  com 40 at.% F:Sn em solução antes e depois do bombardeamento com feixe de  $\text{Ar}^+$ , as amostras desta série não foram bombardeadas. Entretanto, restava ainda o problema da desorção das espécies na superfície pelo próprio feixe de elétrons, o que certamente deve ter ocorrido, porque a amostra permaneceu estacionária ao invés de ser rastreada continuamente<sup>(87,88)</sup>. O pico correspondente ao flúor (647 eV) só pode ser observado, ainda que fracamente, na amostra depositada com 20 at. % F:Sn em solução. Uma outra dificuldade adicional é a presença de picos de energia do Sn (594, 625 e 653 eV) próximos aos picos de energia do F (600, 621 e 647 eV)<sup>(85)</sup>. Na tabela 4.17 apresentamos os resultados das medidas Auger para as amostras crescidas a  $350^\circ\text{C}$ .

Tabela 4.17

Concentração de Cl e F para as amostras com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  (AES)

Amostra	Cl (at.%)	Cl ( $\text{cm}^{-3}$ )	F(at.%)	F( $\text{cm}^{-3}$ )
sem dopar	0,37	$3,1 \times 10^{20}$	—	—
1 at.% F : Sn	0,47	$3,9 \times 10^{20}$	—	—
2 at.% F : Sn	0,42	$3,6 \times 10^{20}$	—	—
5 at.% F : Sn	0,31	$2,6 \times 10^{20}$	—	—
10 at.% F : Sn	0,17	$1,4 \times 10^{20}$	—	—
20 at.% F : Sn	0,46	$3,9 \times 10^{20}$	0,72	$6,1 \times 10^{20}$
40 at.% F : Sn	0,63	$5,3 \times 10^{20}$	—	—

Comparando a concentração de Cl para a amostra crescida com  $T_s = 250^\circ\text{C}$  sem dopar (Tabela 4.16),  $4,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , com a concentração de portadores livres obtida das medidas de efeito Hall (Tabela 4.14),  $(1,9 \pm 1,1) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , verificamos que a concentração de portadores livres é menor que a concentração de Cl. O mesmo pode ser constatado para as amostras crescidas a  $350^\circ\text{C}$  não intencionalmente dopada e dopadas com flúor; a concentração de Cl é superior à concentração de portadores livres (Tabelas 4.14 e 4.17) como também o é a concentração de íons F estimada para a amostra com 20 at.% F : Sn em solução. Devido ao fato de que Cl e F sofrem desorção induzida por feixe de elétrons, acreditamos que a concentração real destes materiais nos filmes é superior à detectada por espectroscopia Auger, o que apesar dos erros envolvidos nas duas medidas - efeito Hall e Auger, faz com que acreditemos que a concentração de F e Cl



nos nossos filmes seja superior à concentração de portadores livres. Tendo como base estes resultados, podemos supor que os ions  $F^-$ , uma vez preenchidas as posições substitucionais oriundas de vacâncias de O, poderiam migrar para as regiões entre grãos que ainda não estivessem preenchidas com Cl ou ocupar posições intersticiais na rede do  $SnO_2$ . Entretanto, com as imprecisões envolvidas é impossível estimar a porcentagem real de átomos de flúor inativos.

#### 4.6.2 - Espectroscopia ESCA

A idéia de se utilizar espectroscopia ESCA teve como objetivo eliminar o problema da desorção induzida por feixe de elétrons que ocorria na espectroscopia Auger, uma vez que neste caso a excitação é feita com raios X. Nenhuma de nossas amostras apresentou os picos de energia correspondentes ao Cl e F, o que indica que a concentração destes materiais nos filmes é menor que aproximadamente 1%, limite de detecção para ESCA<sup>(89)</sup>. Os picos correspondentes ao Sn e O foram detetados. Na Figura 4.9 mostramos o espectro obtido para a amostra crescida com  $T_s = 450^\circ C$  e 40 at.% F : Sn em solução.

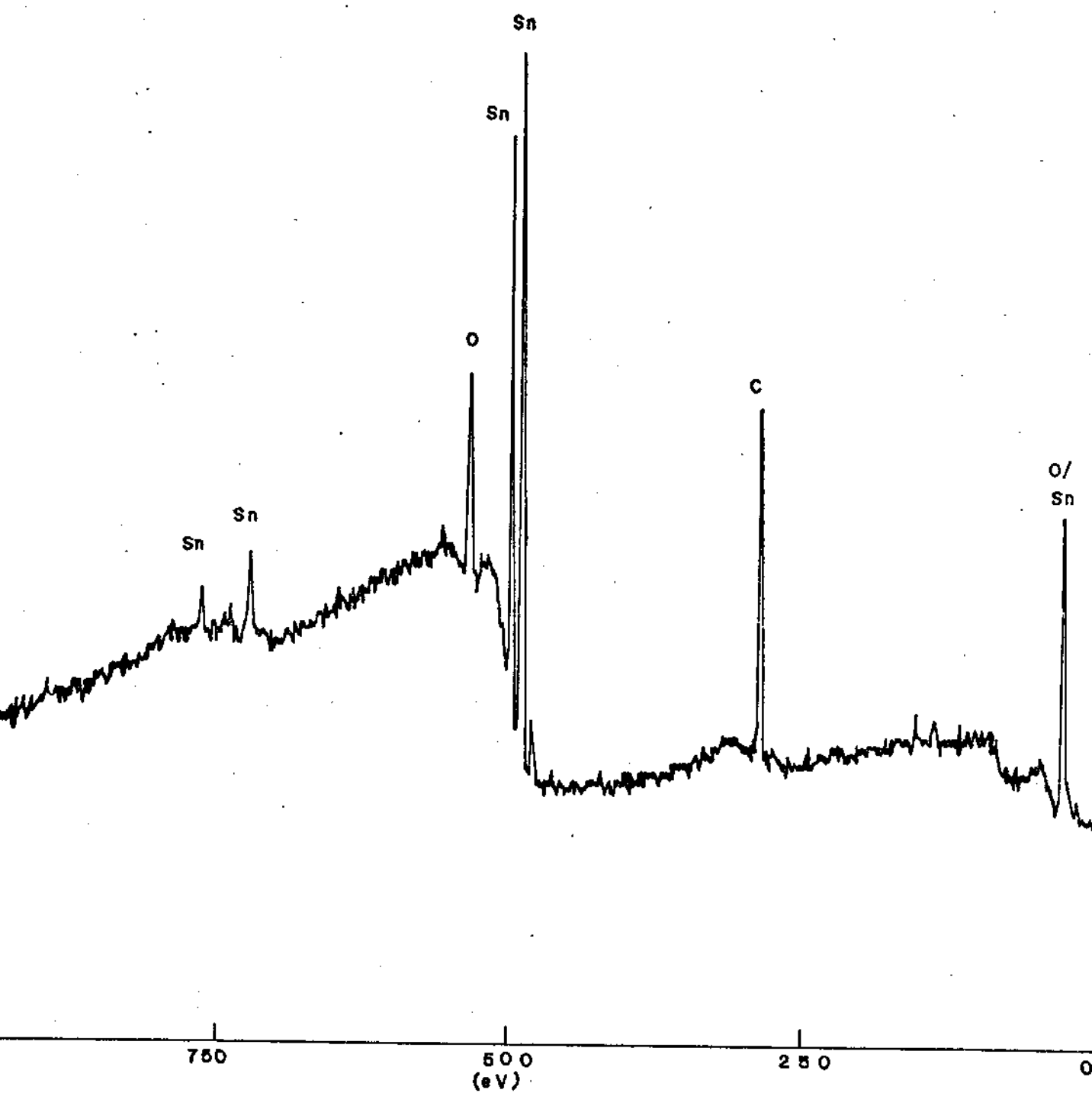
#### 4.6.3 - Espectroscopia SIMS

Sobre as amostras crescidas em substrato de Si monocristalino foram observadas por SIMS as seguintes características<sup>(8)</sup>:

##### a - Análise de íons positivos

a.1 - sete dos dez isótopos do Sn (112 - 124 u.m.a) foram

Figura 4.9: Espectro ESCA da amostra da série A depositada a 450 °C e 40 at.% F:Sn em solução.



resolvidos com intensidades proporcionais às suas abundâncias naturais.  $^{115}\text{Sn}$  (0,3%),  $^{117}\text{Sn}$  (7,6%) e  $^{119}\text{Sn}$  (8,8%) não foram resolvidos. Provavelmente porque são mascarados pelos picos vizinhos mais intensos:  $^{116}\text{Sn}$  (14,2%),  $^{118}\text{Sn}$  (24%) e  $^{120}\text{Sn}$  (33%) numa região em que a resolução começa a decrescer.

a.2 - a outra série de picos (129 - 141 u.m.a) corresponde a aglomerados de  $\text{Sn(OH)}$ . No espectro positivo não aparecem os óxidos de estanho.

a.3 - a última série de picos (147 - 159 u.m.a) corresponde a picos característicos do Sn, mais um íon ou aglomerado de 35 u.m.a. Esta é a massa atômica do cloro, material presente em nossas amostras.

#### b.- Análise de íons negativos

b.1 - picos intensos e bem definidos de  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{OH}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$  aparecem.

b.2 - os isótopos mais abundantes do Sn estão bem definidos, como na análise dos íons positivos.

b.3 - a série seguinte de picos (128 - 148 u.m.a) pode ser atribuída à aglomerados de  $\text{SnO}$ .

b.4 - a próxima série (144 - 156 u.m.a) corresponde a aglomerados de  $\text{SnO}_2$ .

b.5 - finalmente, a última série observada (163 - 174 u.m.a) pode ser atribuída a aglomerados de  $\text{SnO}_3$ .

As características acima mencionadas são mantidas para todas as amostras e em diferentes profundidades dos filmes. Combinando os dados de SIMS e AES verifica-se que a con-

centração de  $\text{Cl}^-$  decresce com o aumento de temperatura de deposição e é praticamente constante com a distância. Verificou-se ainda a presença de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  nas amostras em concentrações não quantificadas.

As amostras da série A crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  com e sem dopante analisadas por SIMS apresentaram as seguintes características:

a - Análise dos íons positivos

- a.1 - Detetou-se a presença de contaminantes como  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{Ca}$  provavelmente provenientes da solução utilizada para o crescimento dos filmes.
- a.2 - Tal qual as amostras crescidas sobre Si monocristalino<sup>(8)</sup> apareceram as estruturas correspondentes ao Sn e Sn(OH). Somente os picos correspondentes aos isótopos mais abundantes do Sn, sete deles, apareceram.

b - Análise dos íons negativos

- b.1 - Os picos mais intensos observados nos espectros medidos até aproximadamente 60 u.m.a correspondiam ao  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{OH}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{32}\text{O}_2$ ,  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$ .

Nas figuras 4.10 e 4.11 apresentamos, respectivamente, os espectros positivo e negativo da amostra crescida com 40 at.% F : Sn em solução. Para as outras amostras, com exceção do pico do  $^{19}\text{F}$ , os espectros são análogos.

Uma análise comparativa das concentrações de  $^{19}\text{F}$  nas nossas amostras de série de  $350^\circ\text{C}$  foi feita com um rastreamento contínuo das amostras numa área de aproximadamente

figura 4.10: SIMS (intensidade x massa atômica) positivo da amostra depositada a 350 °C e 40 at.% F:Sn em solução.

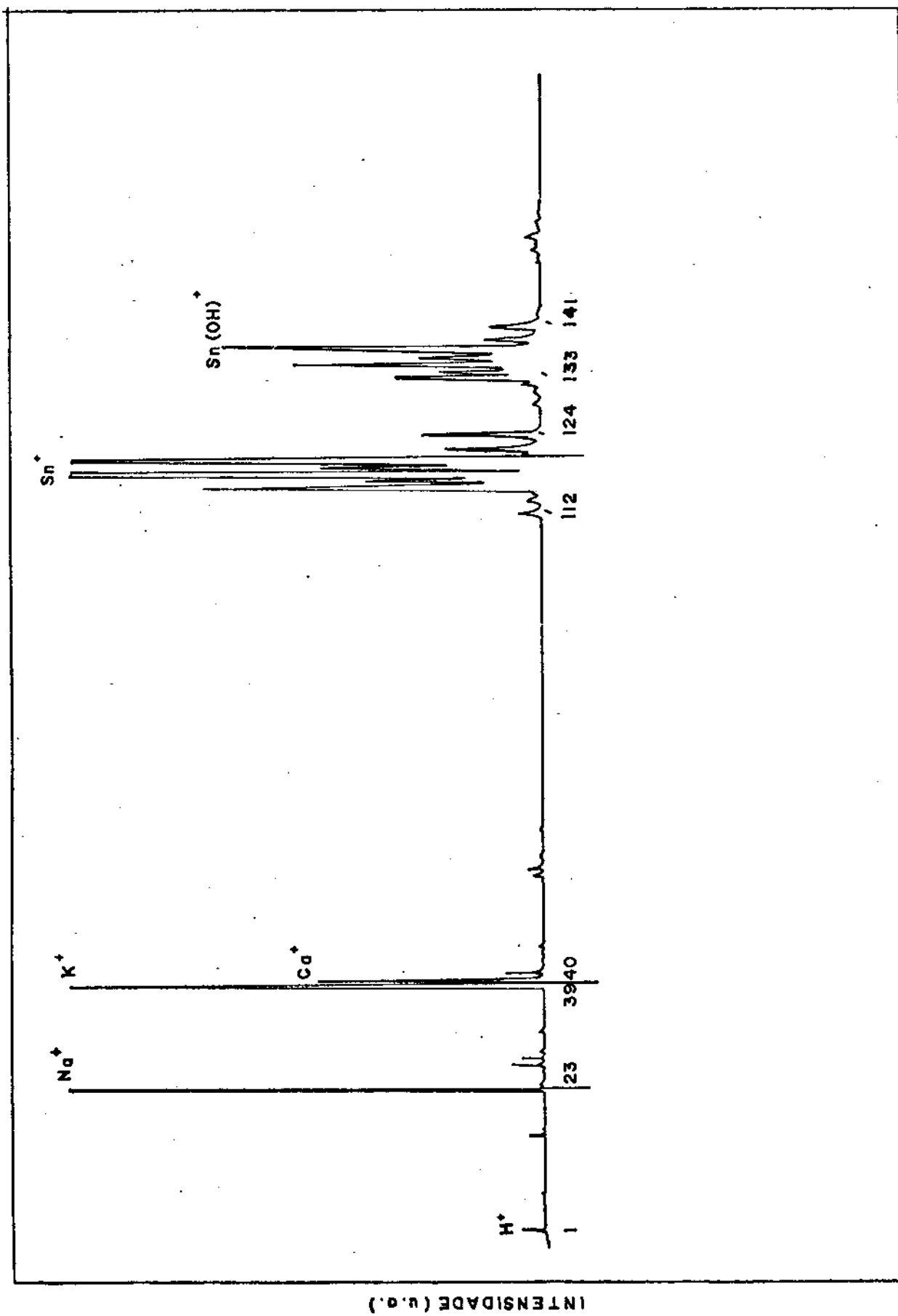
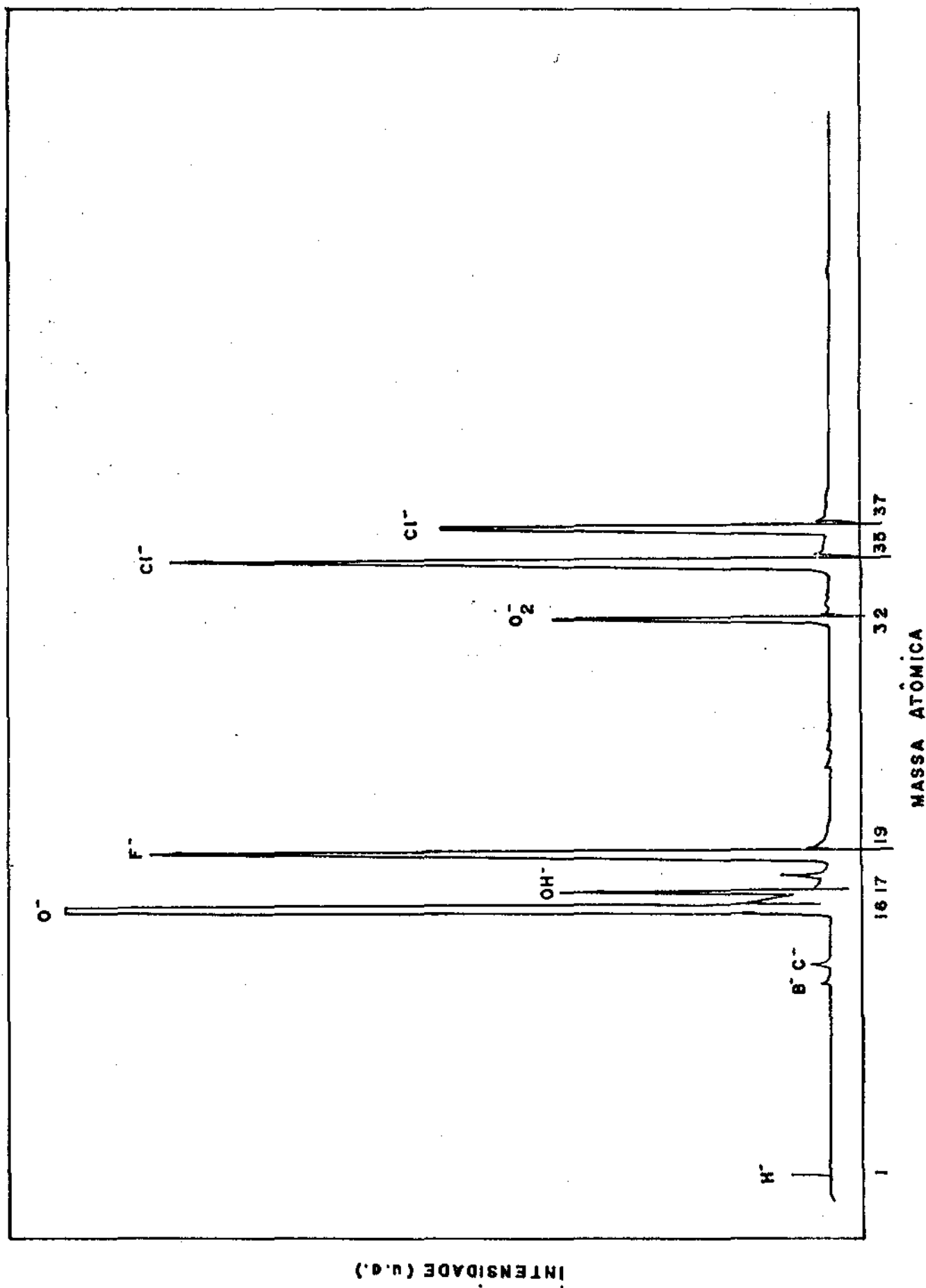


Figura 4.11: SIMS (intensidade x massa atômica) negativo da amostra depositada a 350°C e 40 at.% F:Sn em solução.



$10^{-2}$  mm<sup>2</sup>; a massa atômica do flúor foi detetada em torno de 15 vezes, sendo que cada vez a contagem foi feita por 2 segundos. Principalmente, para as amostras mais dopadas (10, 20 e 40 at.% F : Sn em solução) observou-se um decréscimo nas contagens da massa atômica do flúor com o tempo, o que por um lado pode indicar a desorção deste material, induzida pelo feixe de íons Ar<sup>+</sup>, ou o que é menos provável, um decréscimo da concentração de flúor à medida que se penetra no filme. Como a densidade de corrente ( $\sim 10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup>) variou para as diferentes amostras os resultados foram normalizados. Na tabela 4.18 fornecemos, em unidade arbitrária, a intensidade detetada para a massa atômica do flúor nas diferentes amostras da série de 350°C.

Tabela 4.18

<sup>19</sup>F detetado por SIMS para as amostras da série A depositadas com T<sub>s</sub> = 350°C

Amostra	<sup>19</sup> F (x 10 <sup>3</sup> u.a.)
sem dopar	2,4 ± 0,1
1 at.% F : Sn	23 ± 2
2 at.% F : Sn	19 ± 5
5 at.% F : Sn	94 ± 2
10 at.% F : Sn	310 ± 39
20 at.% F : Sn	489 ± 37
40 at.% F : Sn	1258 ± 99

As relações entre as concentrações relativas das amostras são:

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{40}}{|^{19}\text{F}|_{20}} = 2,6 \pm 0,4$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{20}}{|^{19}\text{F}|_{10}} = 1,6 \pm 0,3$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{10}}{|^{19}\text{F}|_5} = 3,3 \pm 0,5$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{40}}{|^{19}\text{F}|_{10}} = 4,1 \pm 0,8$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{20}}{|^{19}\text{F}|_5} = 5,2 \pm 0,5$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{10}}{|^{19}\text{F}|_2} = 16,3 \pm 6,3$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{40}}{|^{19}\text{F}|_5} = 13,4 \pm 1,3$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{20}}{|^{19}\text{F}|_2} = 25,7 \pm 8,7$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{10}}{|^{19}\text{F}|_1} = 13,5 \pm 2,9$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{40}}{|^{19}\text{F}|_2} = 66,2 \pm 22,6$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{20}}{|^{19}\text{F}|_1} = 21,3 \pm 3,5$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_{40}}{|^{19}\text{F}|_1} = 54,7 \pm 9,1$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_5}{|^{19}\text{F}|_2} = 4,9 \pm 1,4$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_2}{|^{19}\text{F}|_1} = 0,83 \pm 0,29$$

$$\frac{|^{19}\text{F}|_5}{|^{19}\text{F}|_1} = 4,1 \pm 0,4$$

Comparando as relações entre as concentrações em solução e as concentrações obtidas por SIMS, observamos que a exceção da amostra crescida com 2 at.% F : Sn em solução, os resultados são coerentes. Além disso, a dopagem parece ser mais



efetiva para as maiores concentrações em solução (10, 20 e 40 at.% F : Sn), ou seja, a relação entre a concentração do flúor nessas amostras e nas demais (1, 2 e 5 at.% F : Sn) é superior ao valor esperado. Talvez tal discrepância se deva ao fato de que grande parte do flúor sai da amostra por decomposição térmica ou a erros durante a pesagem do dopante, uma vez que para concentrações atômicas da ordem de 1 a 2 at.% F : Sn a pesagem do  $\text{NH}_4\text{F}$  foi feita no limite de detecção da balança por nós utilizada (1 mg).

Apesar da imprecisão nos cálculos da concentração de flúor a partir dos dados obtidos por espectroscopia Auger ser grande, estimamos a concentração deste material em nossas amostras da série de  $350^\circ\text{C}$ . Tomamos como valor de referência a concentração obtida para a amostra com 20 at.% F : Sn em solução.

Combinamos as relações entre picos obtidas por SIMS com o valor de referência da medida Auger.

Os resultados estão na Tabela 4.19.

Tabela 4.19

Concentração de flúor nas amostras depositadas a  $350^\circ\text{C}$

Amostra	$ \text{F}  (\text{cm}^{-3})$	$ \text{F}  (\text{at.}\%)$
1 at.% F : Sn	$(2,9 \pm 0,5) \times 10^{19}$	0,035
2 at.% F : Sn	$(2,4 \pm 0,8) \times 10^{19}$	0,029
5 at.% F : Sn	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{20}$	0,14
10 at.% F : Sn	$(3,8 \pm 0,7) \times 10^{20}$	0,45
20 at.% F : Sn	$6,1 \times 10^{20*}$	0,73
40 at.% F : Sn	$(1,59 \pm 0,24) \times 10^{21}$	1,9

(\*) valor de referência (AES)

Os erros acima foram calculados com base na disper

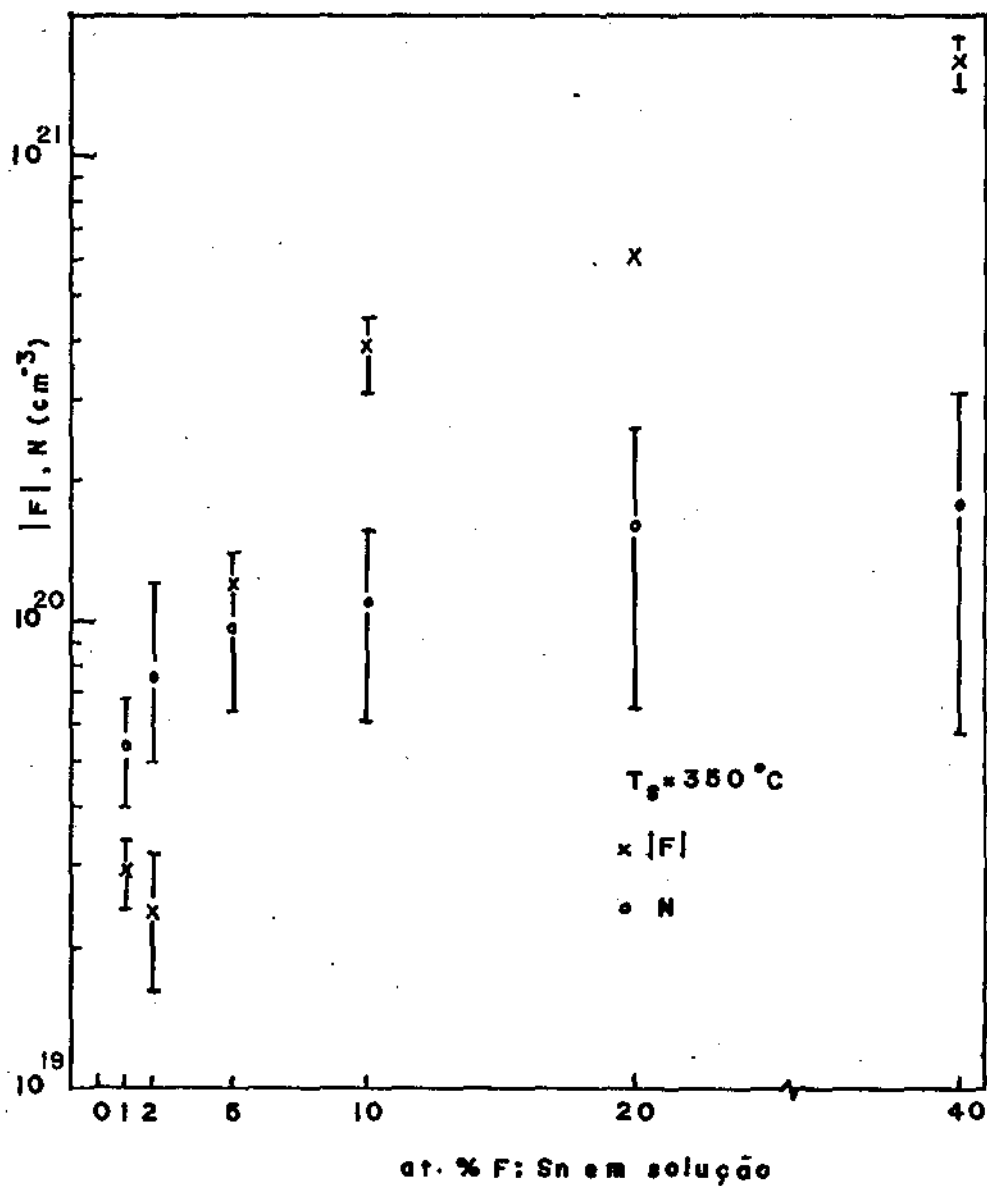


Figura 4.12 : Comparação entre as concentrações de fluór e de portadores livres como função da concentração de átomos de fluór em solução ( $T_s = 350^\circ\text{C}$ )

são do valor médio das contagens da massa atômica do flúor obtidas por SIMS. As concentrações em at.% foram calculadas sabendo que a densidade de átomos do  $\text{SnO}_2$  cristalino é  $8,4 \times 10^{22}$  átomos. $\text{cm}^{-3}$ . Graficamos a concentração do flúor ( $|F|$ ) e a concentração de portadores (N), obtidos respectivamente por AES e SIMS e medidas de efeito Hall, ou seja, utilizando os resultados apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.19 construímos a Figura 4.12.

Apesar dos erros envolvidos na determinação da concentração de portadores obtida por efeito Hall e dos valores subestimados da concentração de flúor nos filmes podemos inferir, com base na Figura 4.12, que:

- (i) - para as amostras menos dopadas (1,2 e 5 at.% F : Sn em solução), a concentração de portadores livres é maior ou igual que a concentração de flúor.
- (ii) - para as amostras mais dopadas (10, 20 e 40 at.% F : Sn em solução) a concentração de flúor é superior à concentração de portadores livres, existindo portanto uma certa quantidade de dopante "inativo".

Resumindo então, os resultados obtidos por AES, ESCA e SIMS, para as concentrações de dopante nas amostras podemos dizer que:

- (i) - a concentração de flúor nos filmes é muito menor que a concentração deste mesmo elemento na solução de vaporização (Tabela 4.19), o que se deve, provavelmente, a um escape por decomposição térmica de produtos do  $\text{NH}_4\text{F}$  para a atmosfera enquanto o filme é crescido<sup>(5, 53, 58)</sup>, o qual deve ser menos crítico para temperaturas mais baixas de substrato.

- (ii) - a concentração de dopante é igual ou inferior à concentração de portadores livres para as amostras com menor concentração inicial de flúor em solução e superior para as maiores concentrações (Figura 4.12). Portanto, para as amostras menos dopadas, parte dos portadores podem ser provenientes de vacâncias de oxigênio.
- (iii) - concentrações de dopante menores que aproximadamente 1 % são impossíveis de serem determinadas pelas técnicas semi-quantitativas usuais (AES e ESCA), o que explica parte de nossas dificuldades em obter com um pequeno grau de incerteza as concentrações reais de F em nossas amostras. Para o caso específico da espectroscopia Auger, a desorção de F e Cl induzida pelo feixe de elétrons é mais um agravante.

#### 4.7 - Determinação das Propriedades Químicas e Estruturais dos Filmes por Difração de Raios X

A análise por difração de raios X de nossos filmes de  $\text{SnO}_2$  não intencionalmente dopados e dopados com flúor compreendeu duas etapas. Na primeira estudamos a influência do substrato e da temperatura de deposição nas propriedades químicas e estruturais e o grau de reprodutibilidade dos resultados obtidos. Na segunda etapa, uma vez escolhido o substrato mais adequado, analisamos a influência do dopante F nestas mesmas propriedades. No Apêndice C listamos as distâncias interplanares (d), a intensidade relativa dos picos ( $I/I_1$ ), os índices de Miller (hkl) e respectivos ângulos ( $2\theta$ ) calculados para o  $\lambda_{\text{Cu}}$  do Cu, para o Sn e os óxidos de Sn encontrados na JCPDS<sup>(92)</sup>.

#### 4.7.1 - A Influência do Substrato e da Temperatura de Deposição na Cristalinidade dos Filmes de SnO<sub>2</sub>.

Na Figura 4.13 apresentamos os diagramas de raios X das amostras de SnO<sub>2</sub> da série SA crescidas sobre substrato de vidro comercial em diferentes temperaturas. As bandas difusas que aparecem em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $12^\circ$  e  $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$  correspondem ao substrato. Como podemos observar as amostras crescidas a  $260^\circ\text{C}$  e  $280^\circ\text{C}$  são amorfas. Para as temperaturas de deposição de  $300^\circ\text{C}$ ,  $320^\circ\text{C}$  e  $340^\circ\text{C}$  os filmes são policristalinos fortemente orientados na direção [200] do SnO<sub>2</sub>, com o aumento de  $T_s$  observa-se um aumento na intensidade desta reflexão.

Na Figura 4.14 apresentamos os diagramas de raios X das amostras da série SA depositadas sobre o substrato de quartzo, nas temperaturas de  $280^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  e  $320^\circ\text{C}$ . A banda entre  $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$  é proveniente do substrato. Para todas as amostras detetou-se a presença nos filmes do SnO<sub>2</sub> policristalino com orientação preferencial na direção [200]. A reflexão 200 aumenta com o aumento da temperatura de deposição.

Na Figura 4.15 mostramos os diagramas de raios X das amostras crescidas sobre Si monocristalino. Para  $T_s = 260^\circ\text{C}$  o filme é amorfo. Para a amostra crescida a  $320^\circ\text{C}$ , observa-se a reflexão 200 do SnO<sub>2</sub>; a reflexão em torno de  $2\theta = 62^\circ$  corresponde à linha  $k_\beta$  da reflexão 400 do Si. Para  $T_s = 400^\circ\text{C}$  e  $490^\circ\text{C}$  aparecem os picos associados às reflexões 110, 200 e 211 do SnO<sub>2</sub>.

Analisando e comparando as Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 observamos:

Figura 4.13: Diagrama de raios X das amostras da série SA sobre vidro comercial.

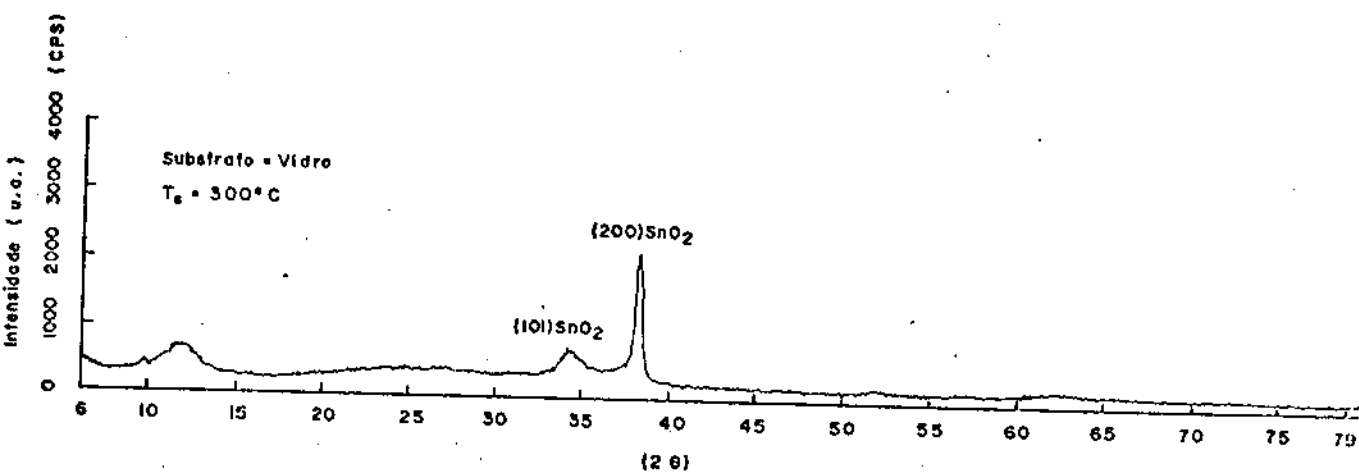
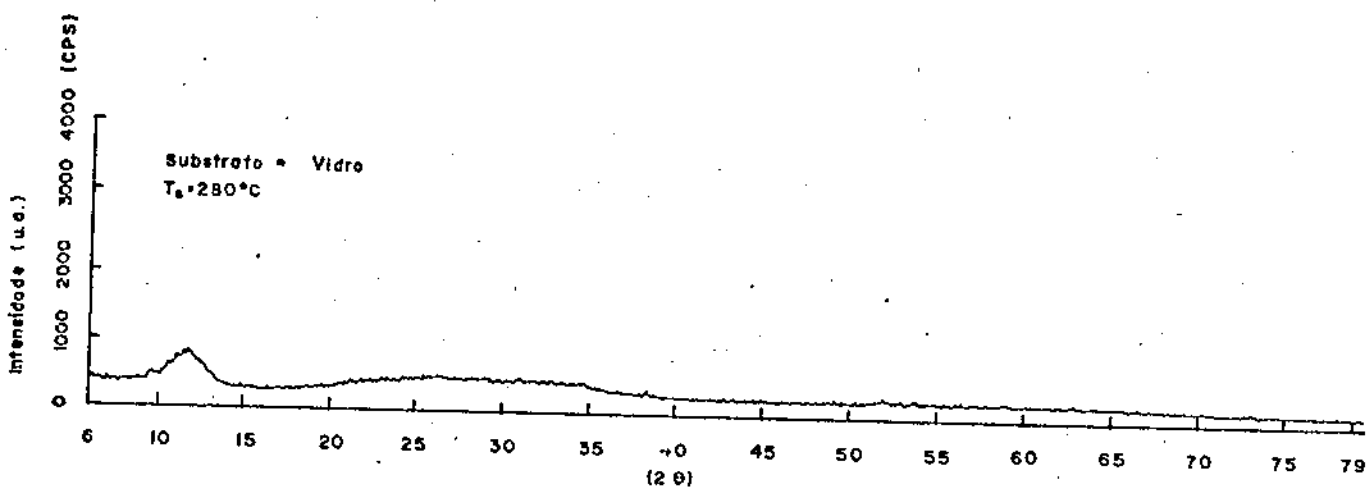
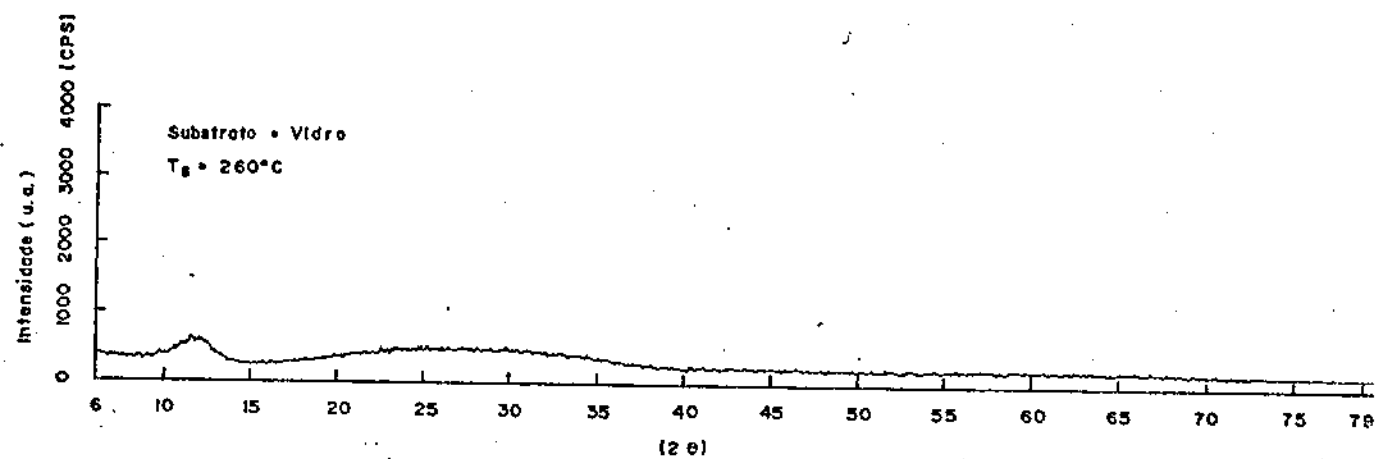


Figura 4.13: (continuação)

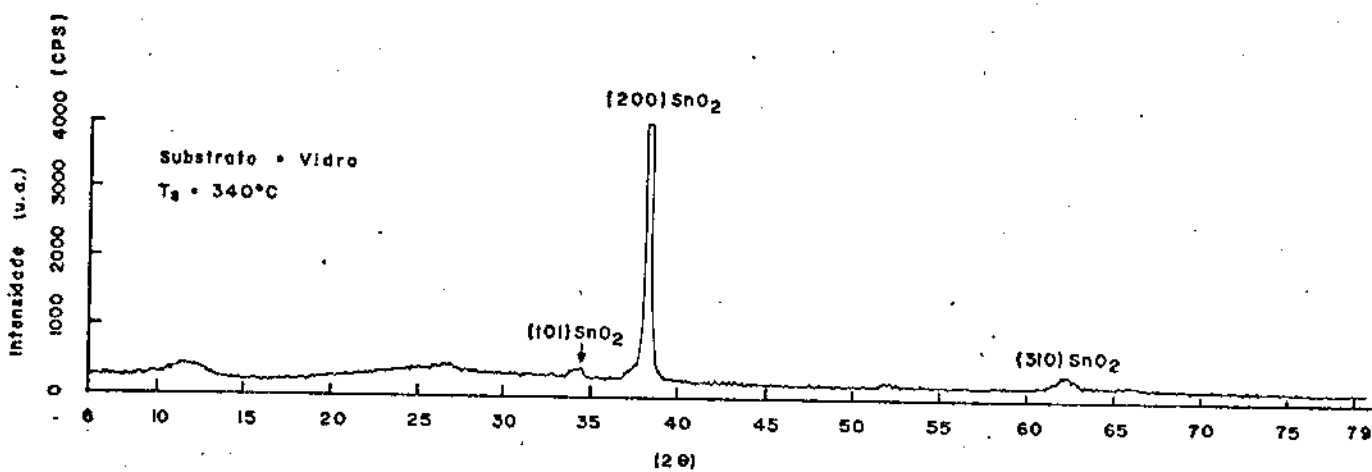
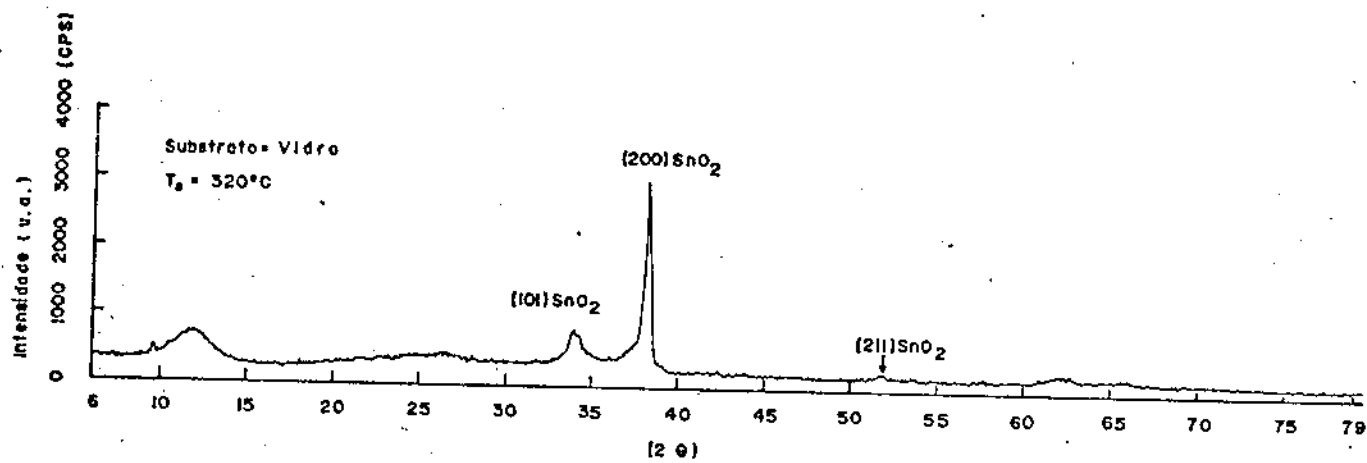


Figura 4.14: Diagrama de raios X das amostras da série SA sobre quartzo.

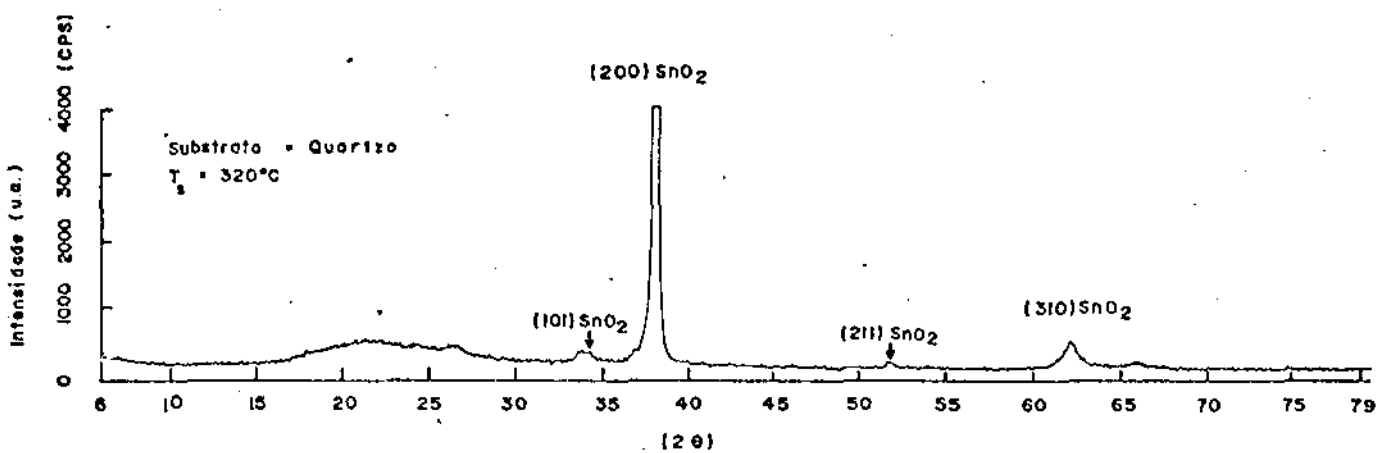
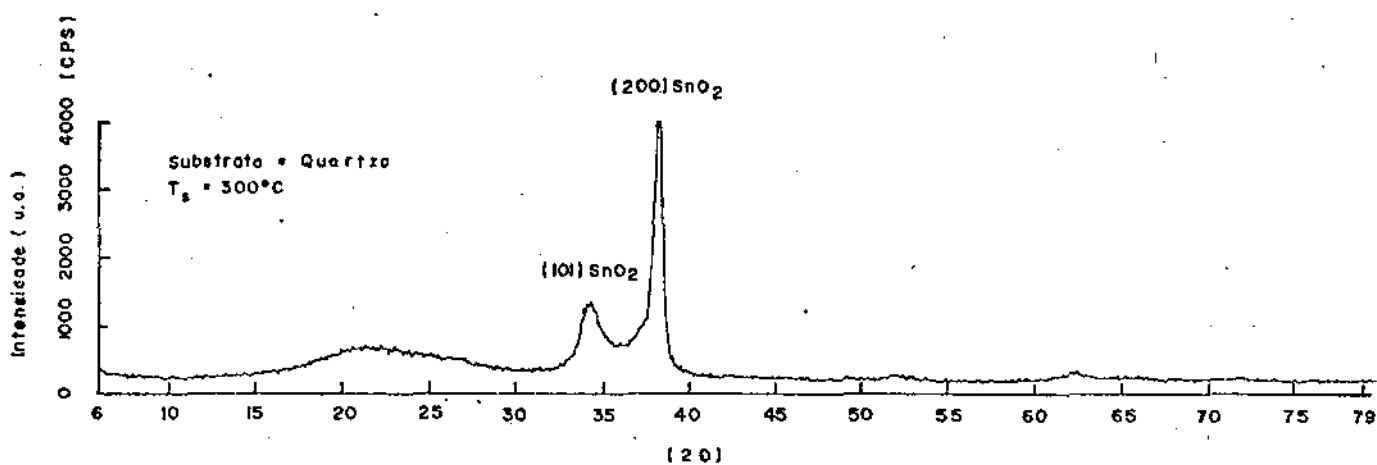
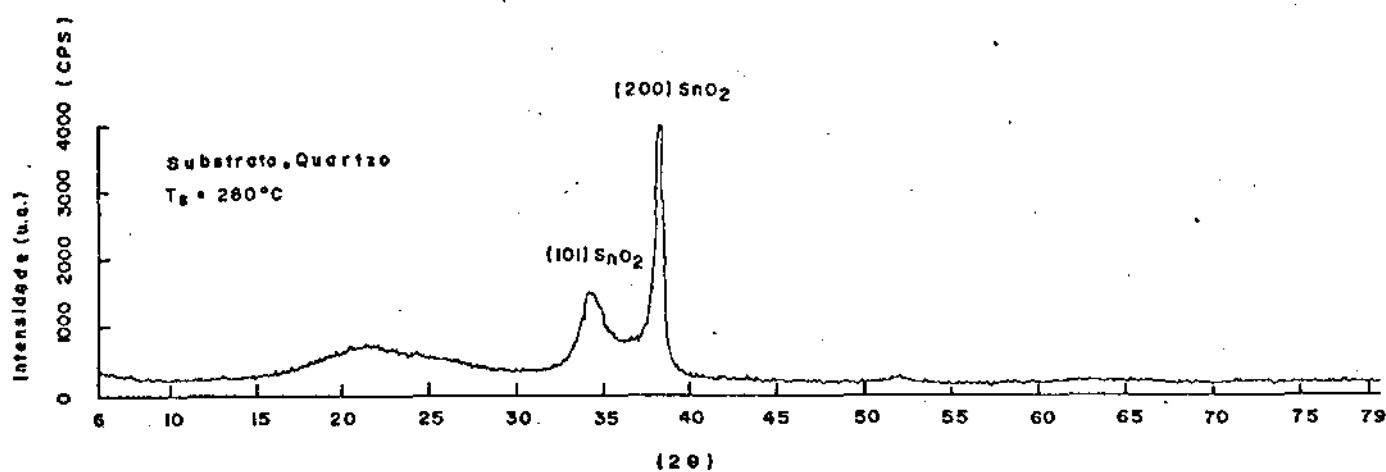




Figura 4.15: Diagrama de raios X das amostras da sērie SA sobre Si monocristalino (400).

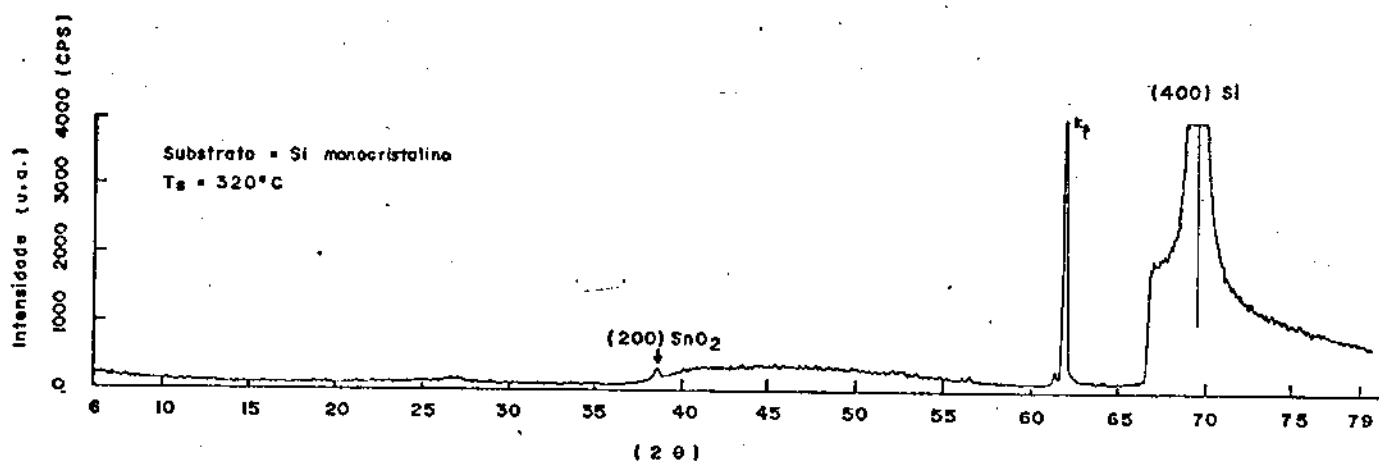
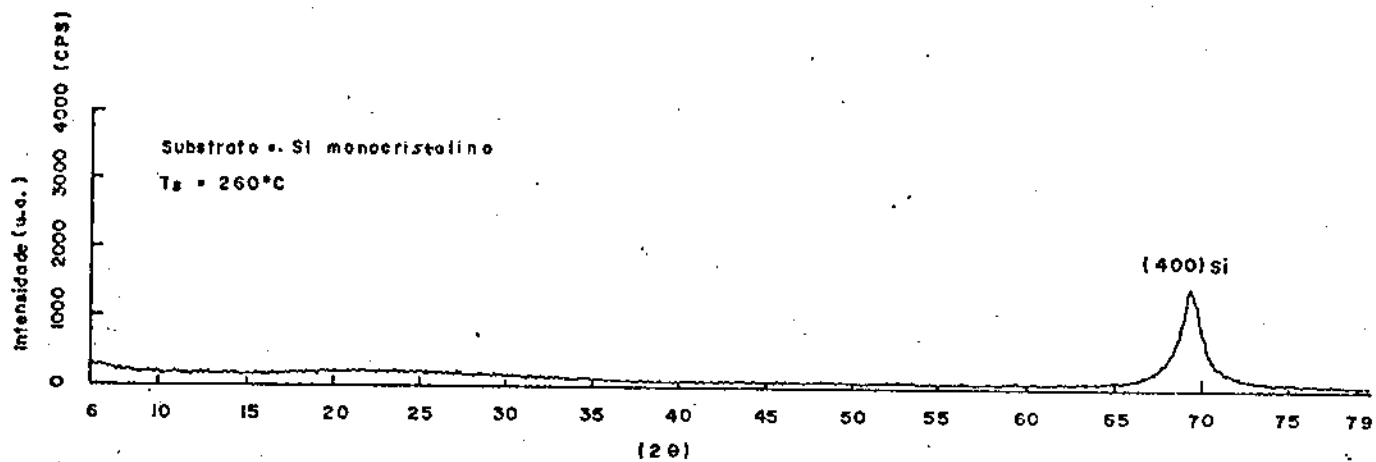
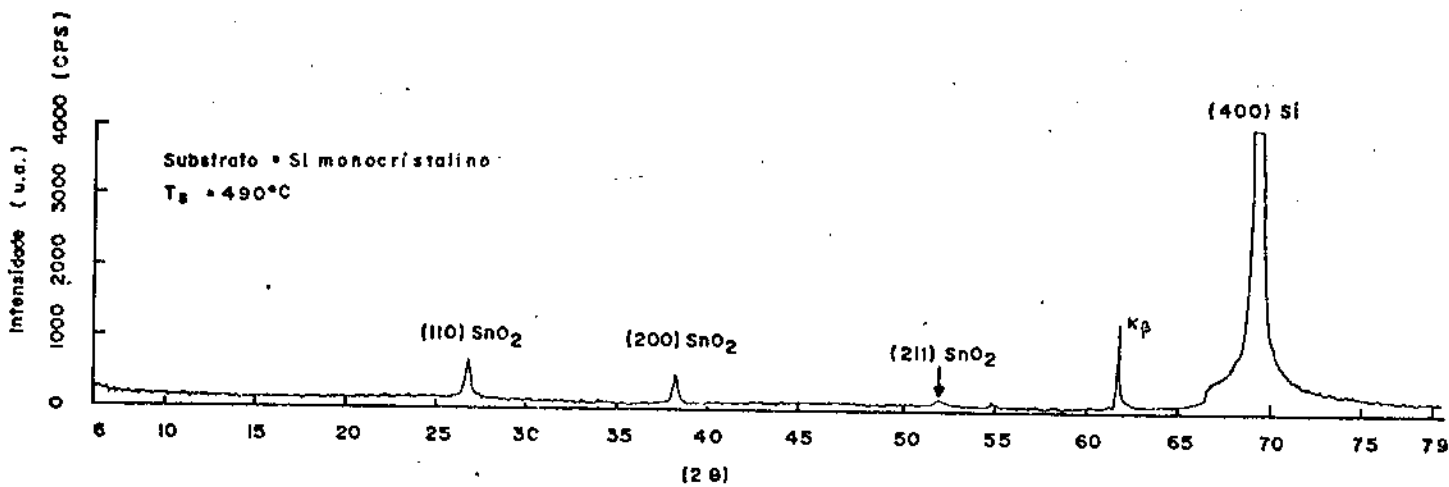
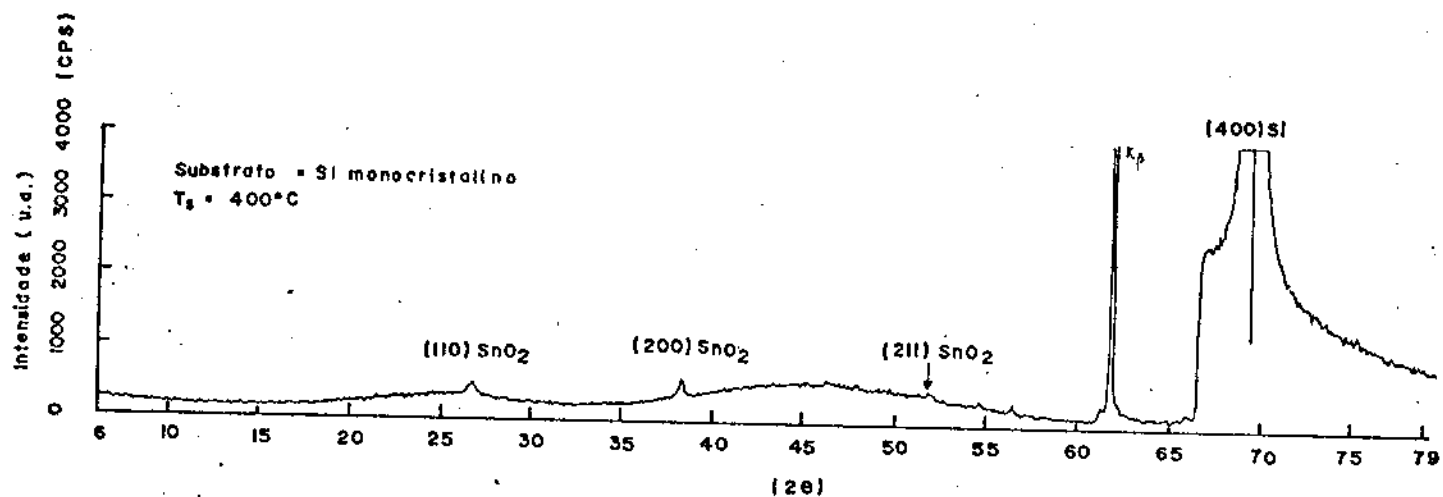


Figura 4.15: (continuação)



(i) - as temperaturas de deposição nas quais ocorre a transição de fase amorfo - policristalino ( $T_{ap}$ ) para os diferentes substratos são:

vidro -  $280^{\circ}\text{C} < T_{ap} < 300^{\circ}\text{C}$

quartzo -  $T_{ap} < 280^{\circ}\text{C}$

Si monocristalino -  $260^{\circ}\text{C} < T_{ap} < 320^{\circ}\text{C}$

(ii) - o único material policristalino detectado foi o  $\text{SnO}_2$ .

(iii) - todas as amostras apresentam uma orientação preferencial de crescimento na direção do plano 200 do  $\text{SnO}_2$ , exceção feita à amostra crescida sobre Si monocristalino com  $T_s = 490^{\circ}\text{C}$ . Este tipo de orientação preferencial 200 é frequentemente apontada na literatura (5,47,60,90,91). Temperaturas mais elevadas de substrato favorecem o aparecimento de outras reflexões do  $\text{SnO}_2$  (5,60,91).

Na Figuras 4.16 e 4.17 apresentamos, respectivamente, os diagramas de raios X das amostras de  $\text{SnO}_2$  crescidas sobre vidro Corning 7059 (livre de sódio) e silício amorfo crescidas sobre vidro Corning 7059, amostras estas pertencentes à série SB.

No Apêndice B fornecemos os valores da espessura, obtidos das medidas de transmitância espectral, e a resistividade de todas as amostras da série SB.

Como podemos verificar nas Figuras 4.16 (a) - (h), a transição de fase amorfo - policristalino ocorre no caso de substrato de vidro Corning 7059 em  $240^{\circ}\text{C} < T_{ap} < 260^{\circ}\text{C}$ . Para as amostras crescidas sobre Si amorfo, Figuras 4.17 (a) - (d), temos  $240^{\circ}\text{C} < T_{ap} < 280^{\circ}\text{C}$ . Novamente o único material policristalino detectado foi o  $\text{SnO}_2$  com orientação preferencial na dire

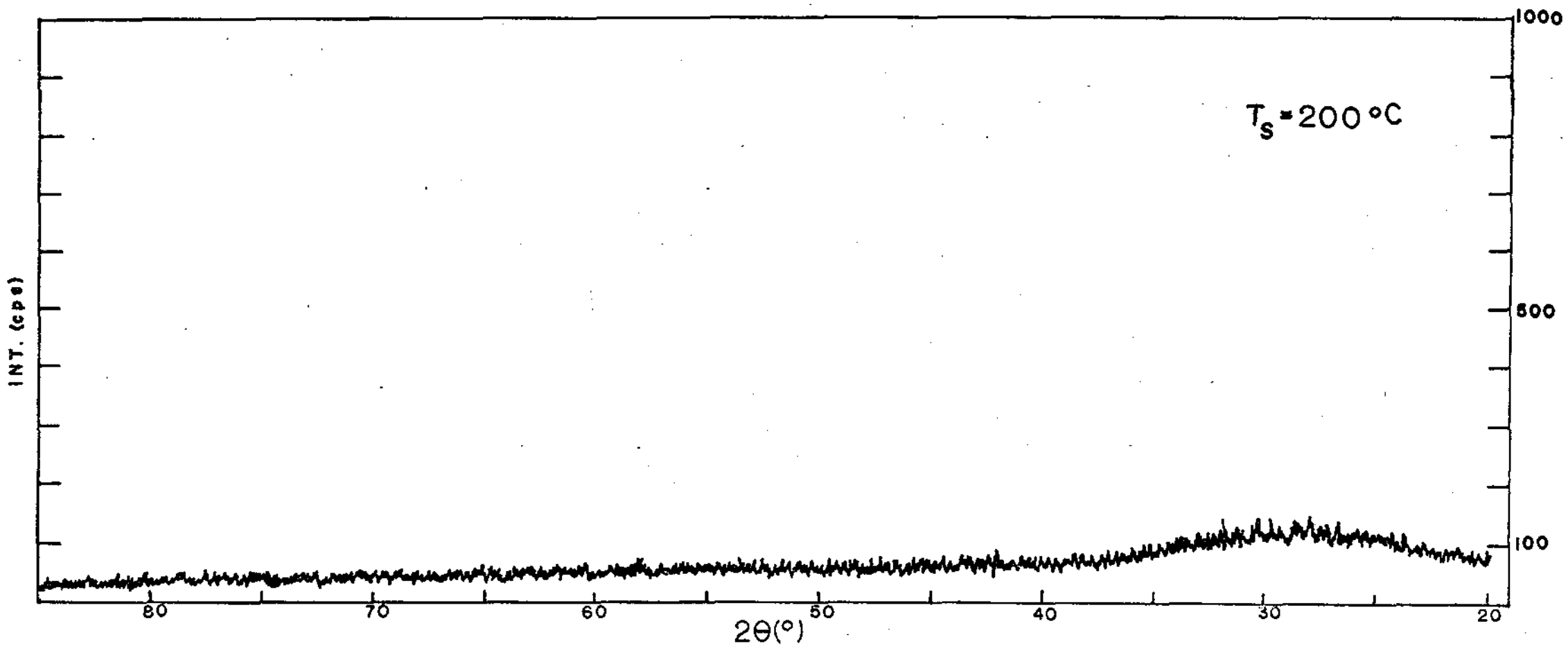


Figura 4.16(a): Diagrama de raios X. Substrato: Vidro Corning 7059.

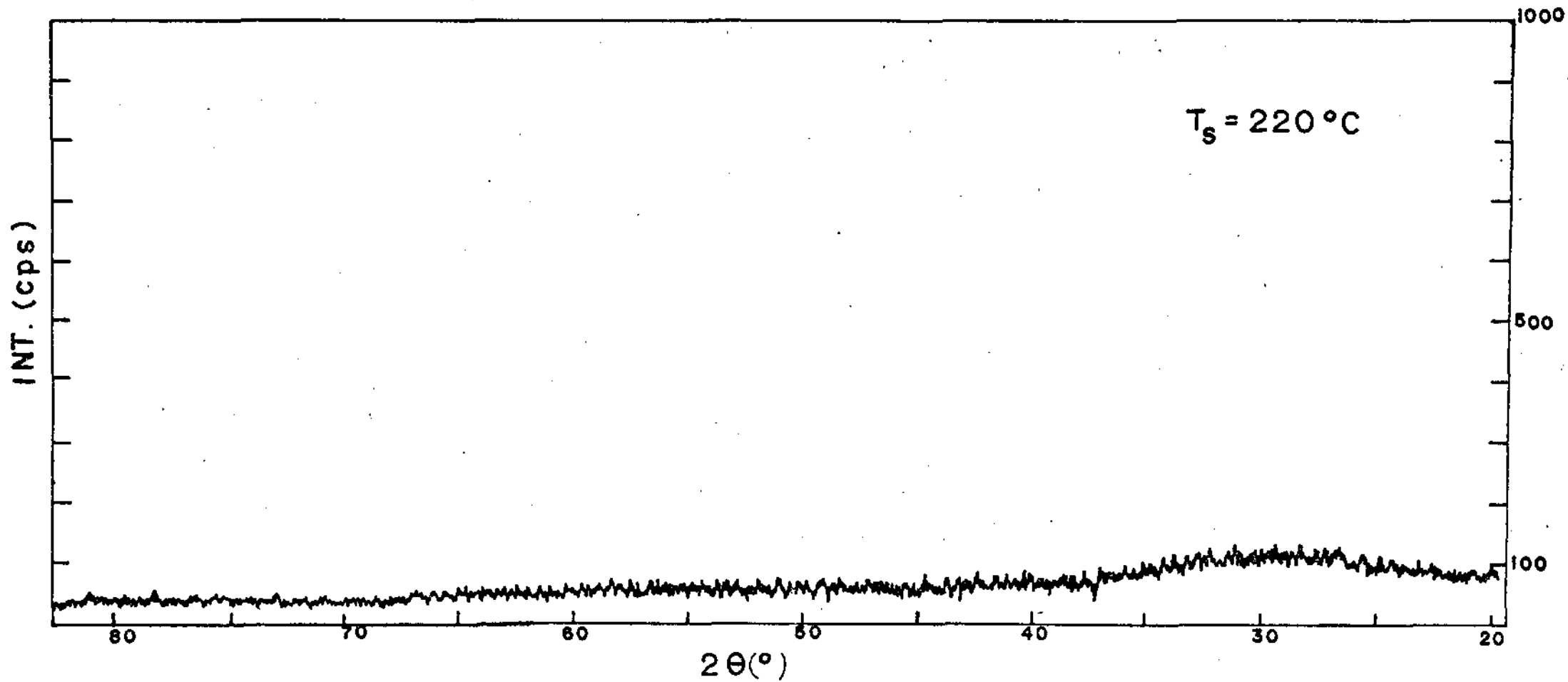


Figura 4.16(b): Diagrama de raios X. Substrato: Vidro Corning 7059.

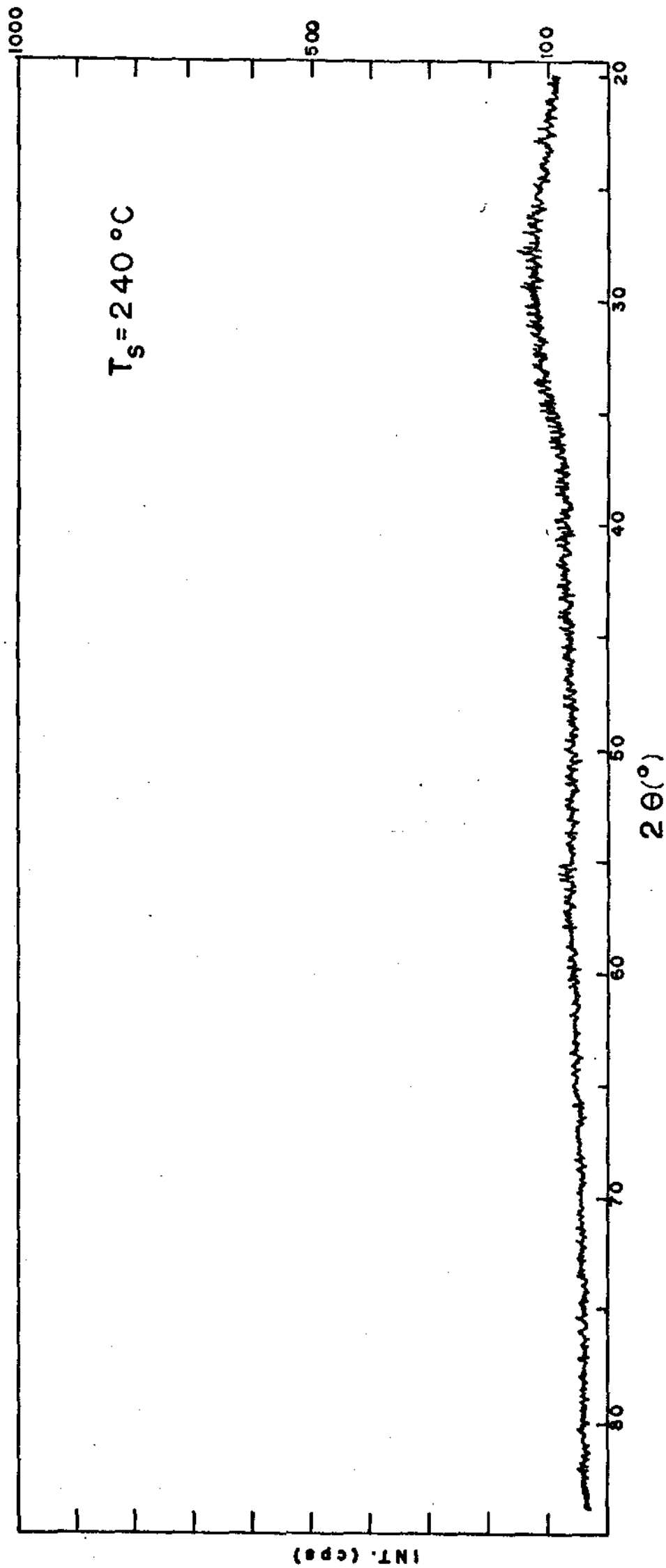


Figura 4.16(c): Diagrama de raios X. Substrato: Vidro Corning 7059.

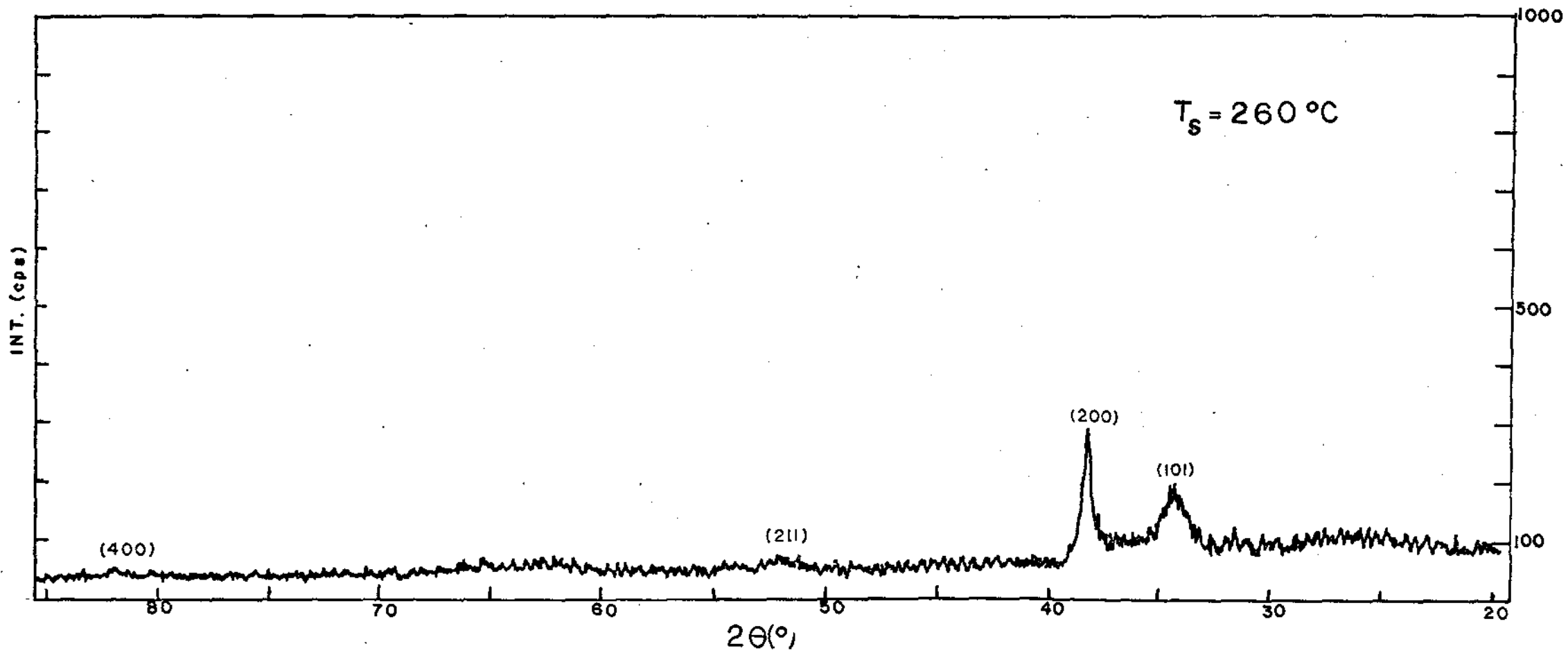


Figura 4.16(d): Diagrama de raios X. Substrato: Vidro Corning 7059.

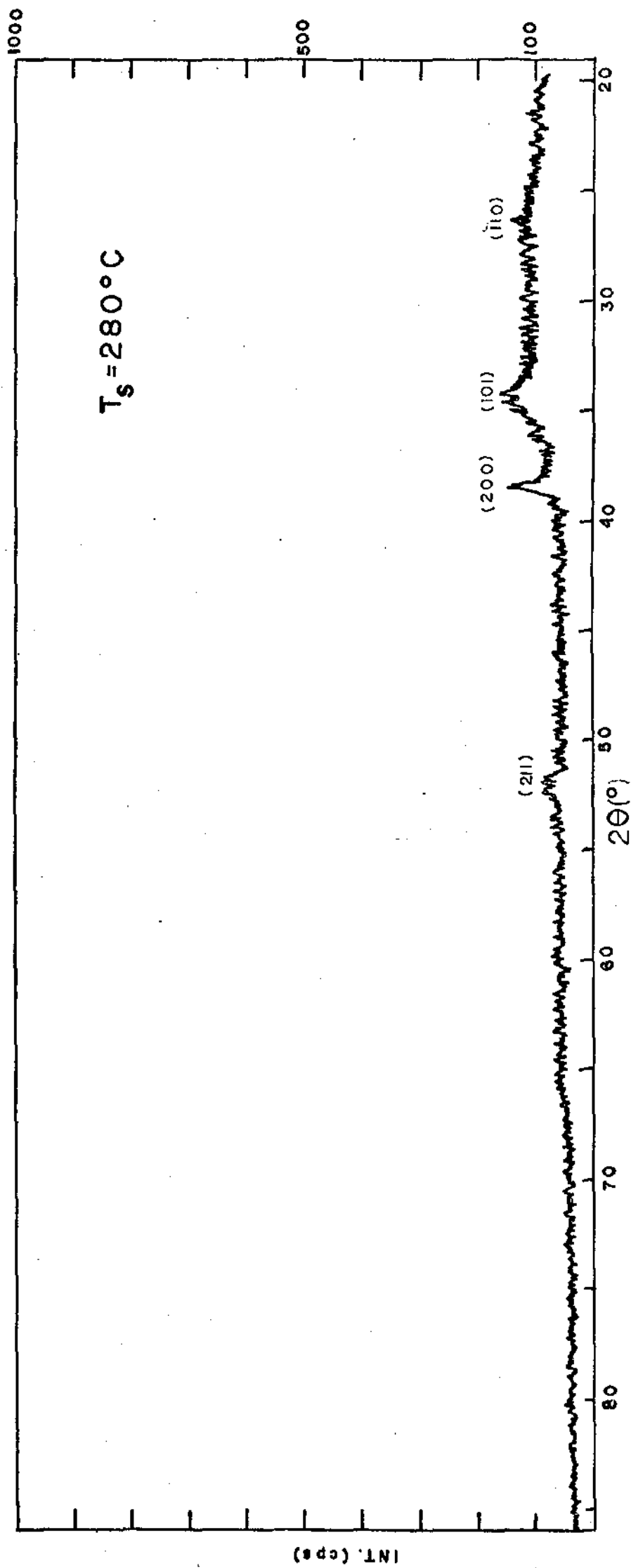


Figura 4.16(e): Diagrama de raios X. Substrato: Vidro Corning 7059.



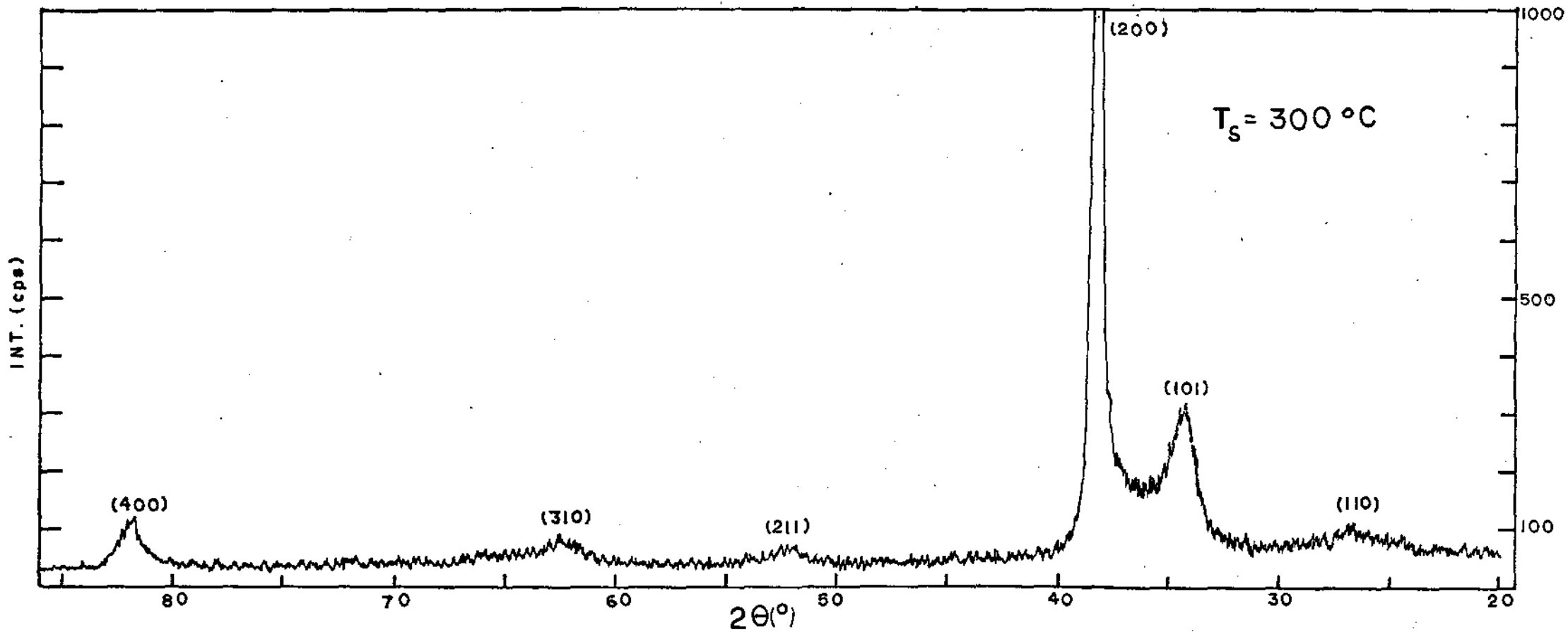


Figura 4.16(f): Diagrama de raios X. Substrato: Vidro Corning 7059.

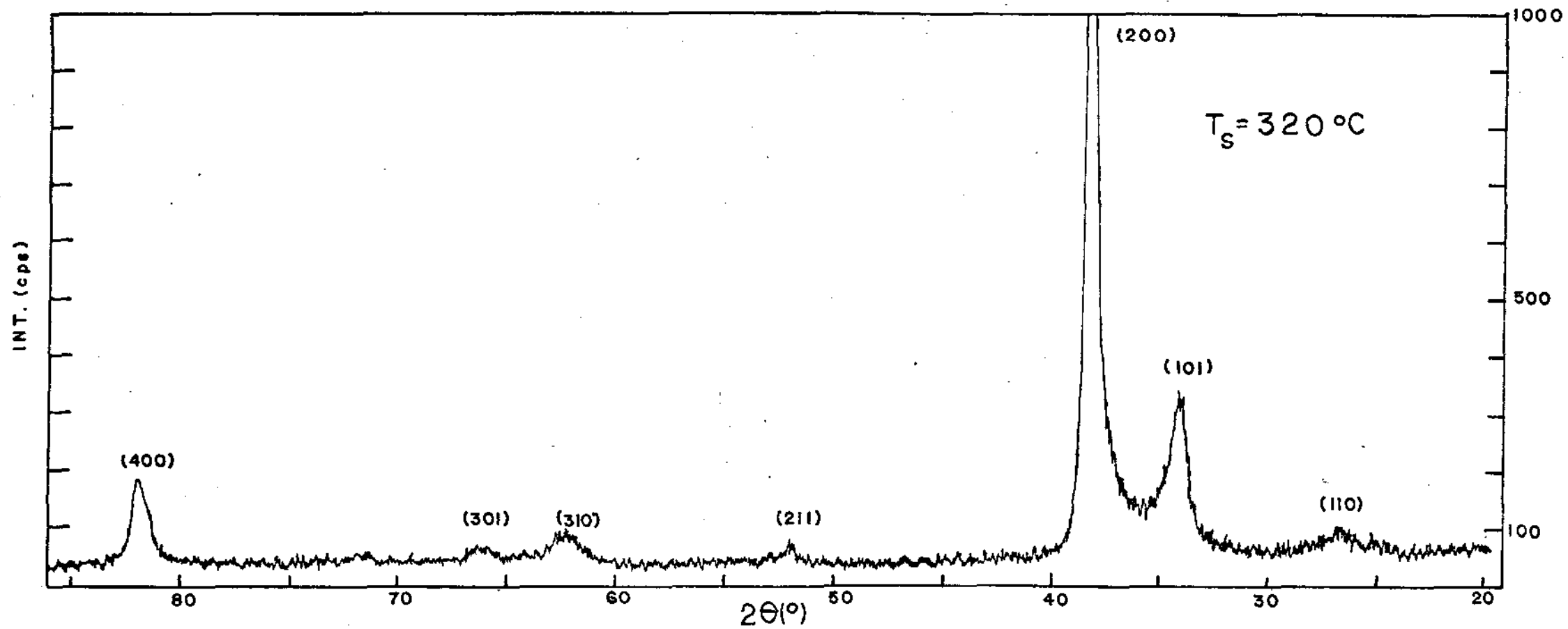


Figura 4.16(g): Diagrama de raios X. Substrato: Vidro Corning 7059.

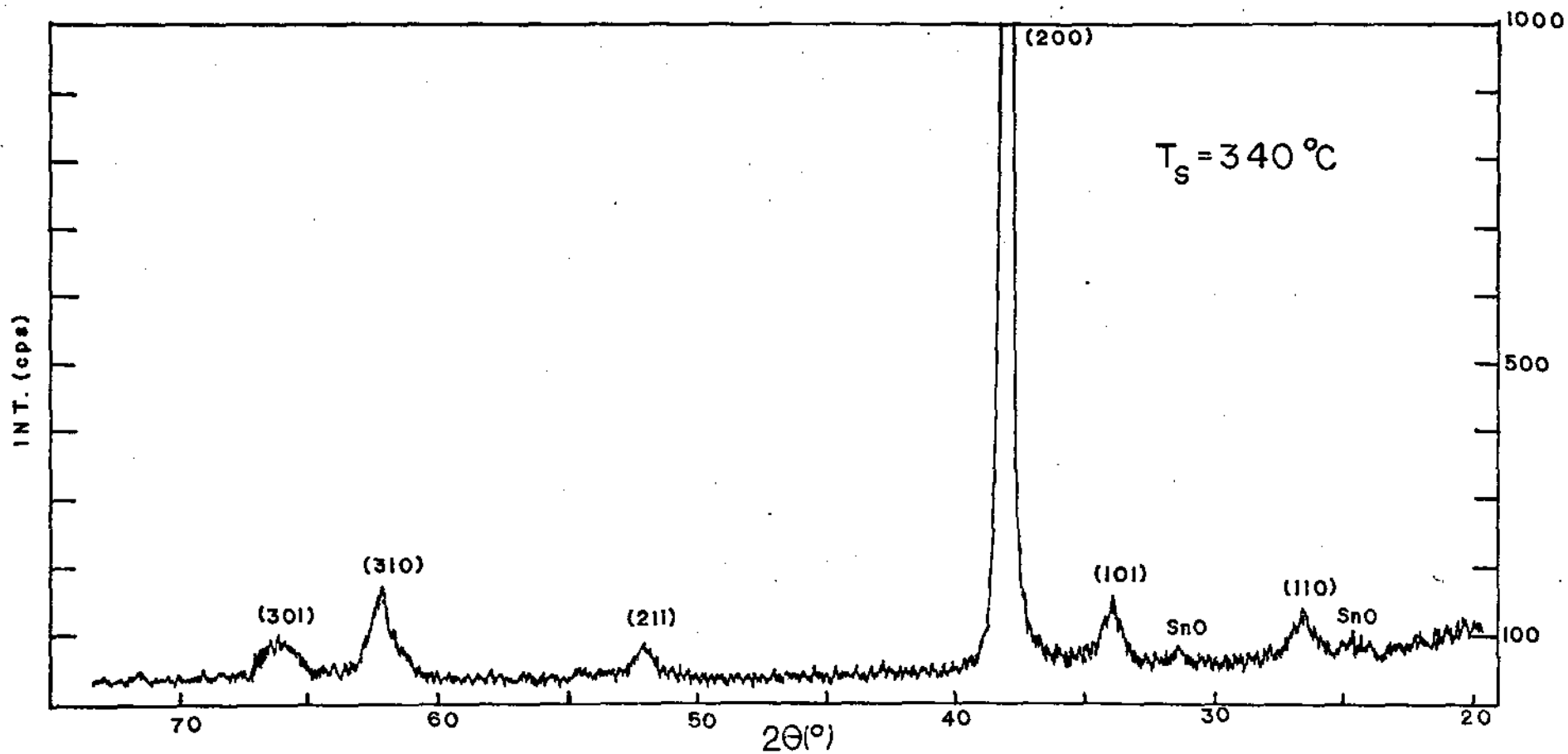


Figura 4.16(h): Diagrama de raios X. Substrato: Vidro Corning 7059.

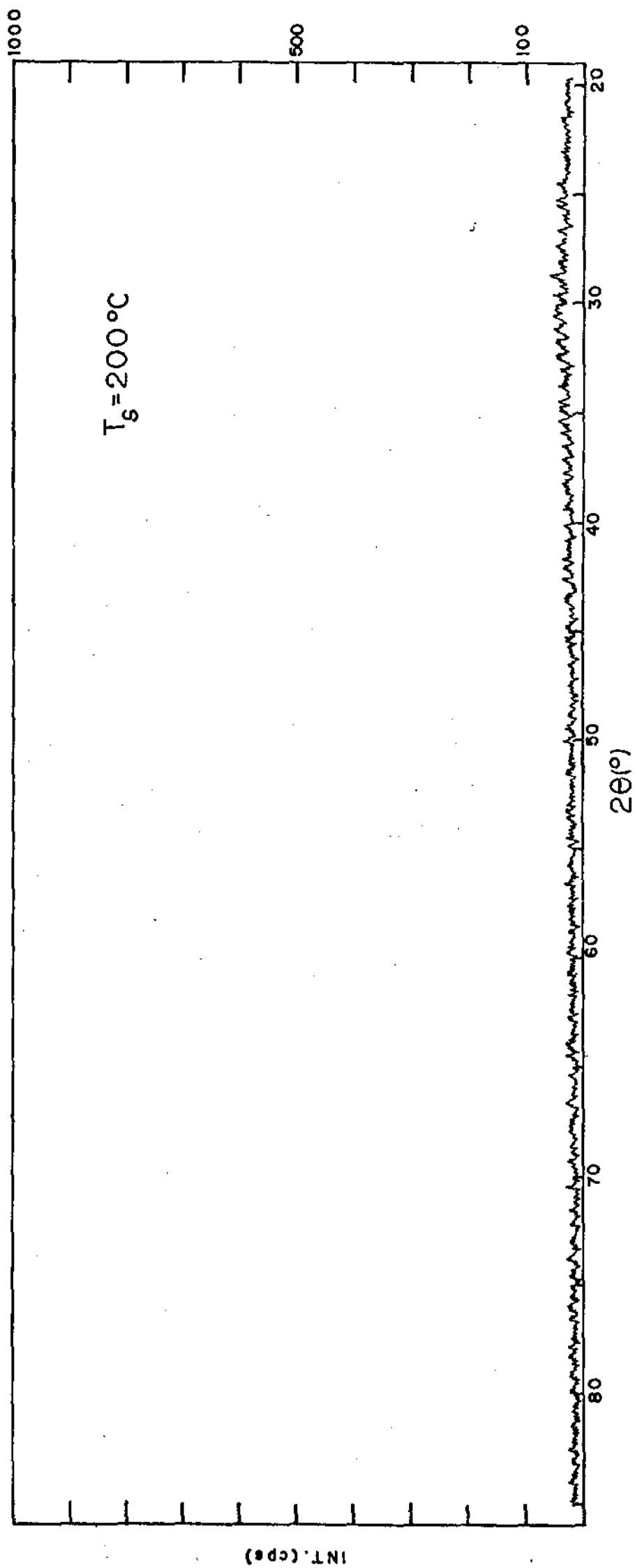


Figura 4.17(a): Diagrama de raios X. Substrato: Si amorfo.

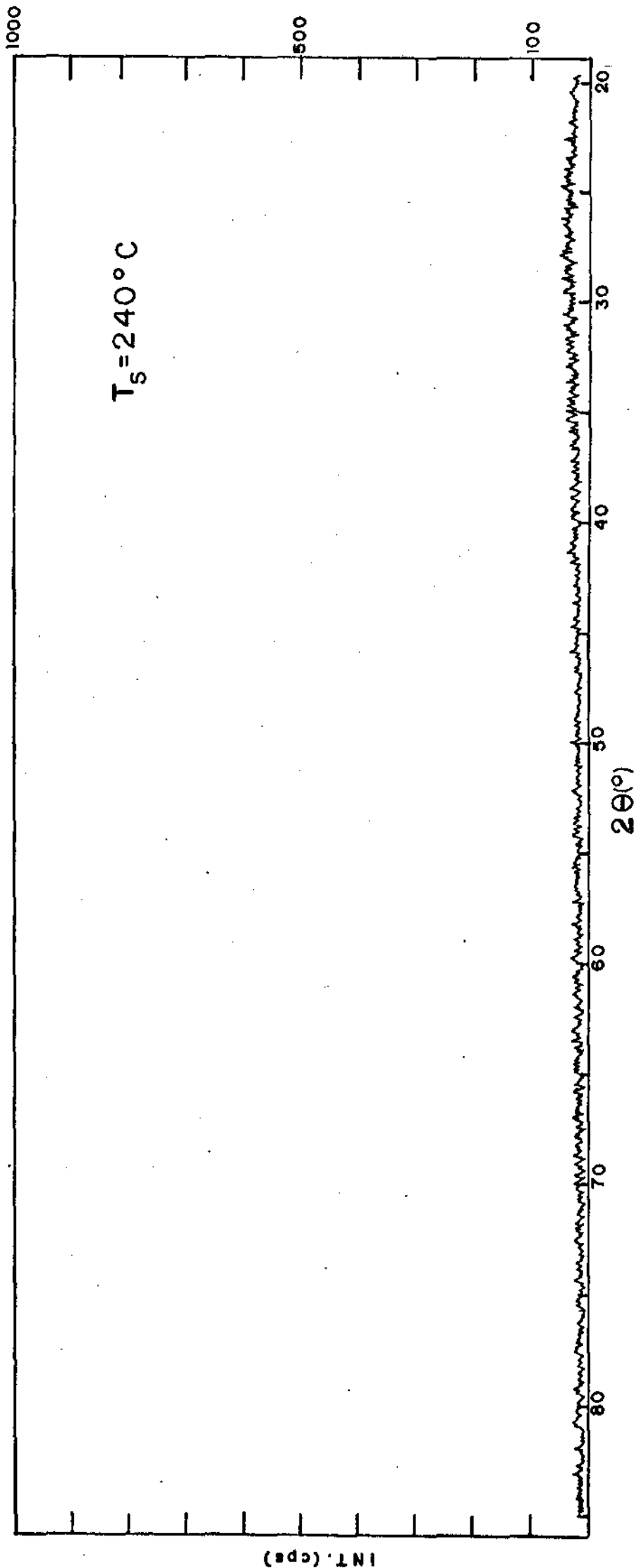


Figura 4.17(b): Diagrama de raios X. Substrato: Si amorfo.

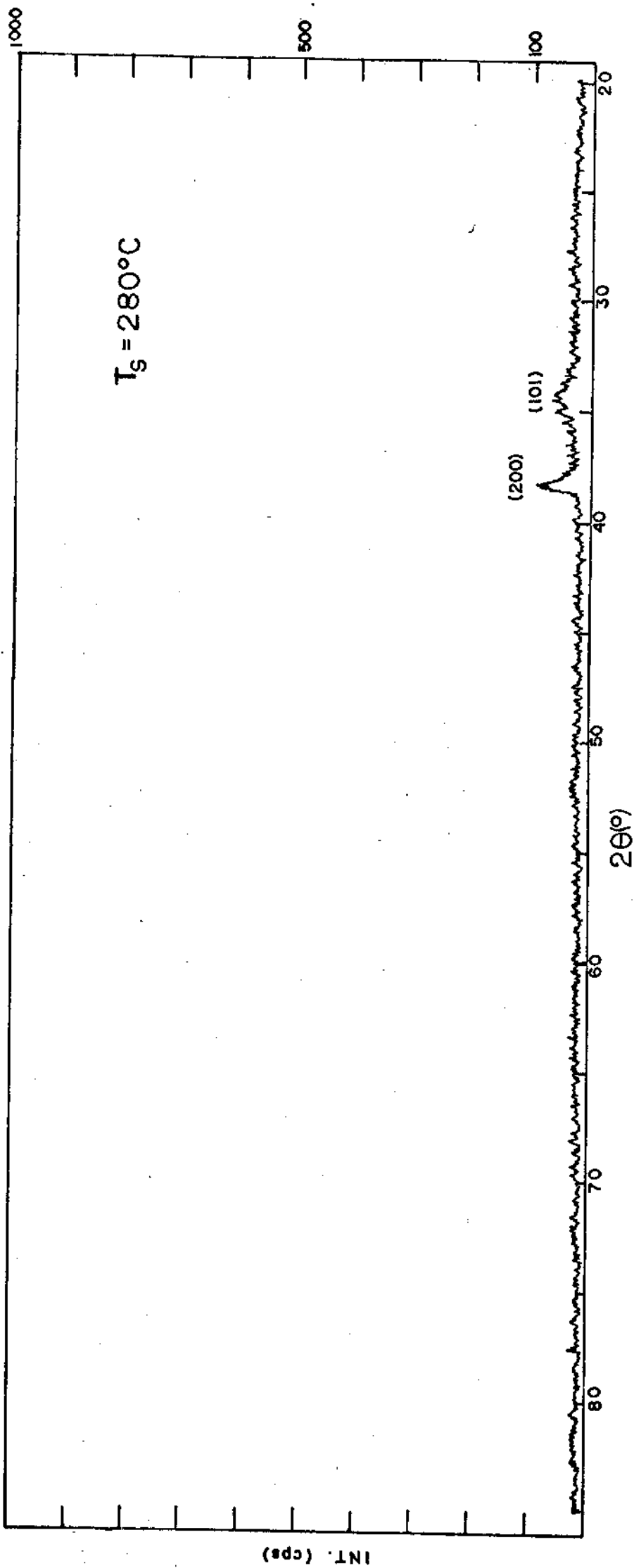


Figura 4.17(c): Diagrama de raios X. Substrato: Si amorfo.

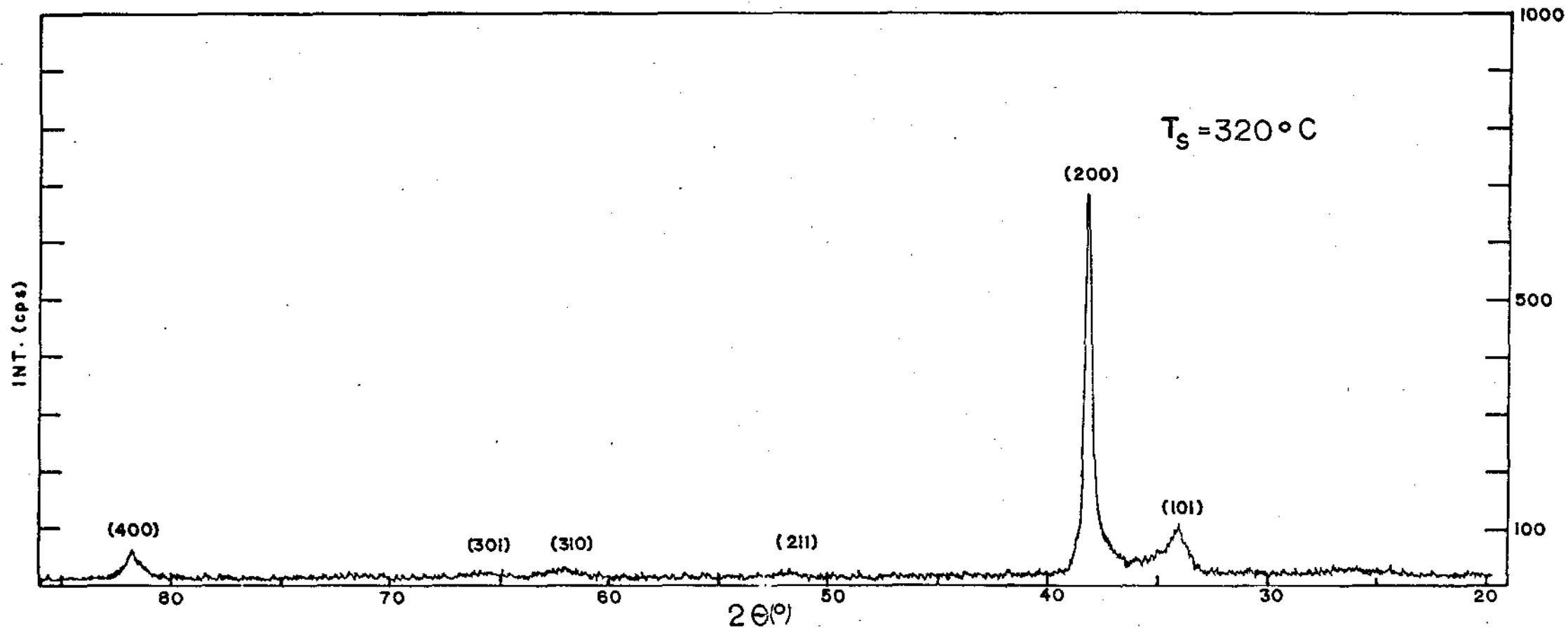


Figura 4.17(d): Diagrama de raios X. Substrato: Si amorfo.

ção [200]. Comparando por exemplo os filmes depositados sobre vidro Corning 7059 e Si-aã temperatura de  $320^{\circ}\text{C}$  vemos que a quantidade de material policristalino difratante é superior no caso do primeiro substrato. Como os filmes possuem espessuras praticamente iguais, possivelmente parte do  $\text{SnO}_2$  presente no filme de Si-a é amorfo. Finalmente, comparando todos os resultados para os cinco diferentes tipos de substratos analisados (séries SA e SB) podemos verificar:

- (i)- aos substratos de quartzo, vidro Corning 7059 e silício amorfo associam-se, nesta ordem, as mais baixas temperaturas de transição de fase ( $T_{\text{ap}} < 280^{\circ}\text{C}$ ), enquanto que os substratos de vidro comercial e Si monocristalino favorecem uma temperatura de transição de fase maior ( $T_{\text{ap}} > 280^{\circ}\text{C}$ ). Em particular, para o substrato de Si(100) a espessura dos filmes de  $\text{SnO}_2$  é menor, o que obviamente diminuiu a quantidade de material difratante podendo influenciar o valor de  $T_{\text{ap}}$  obtido.
- (ii)- para todas as amostras o  $\text{SnO}_2$  é o principal material policristalino que compõe os filmes. A amostra crescida sobre o vidro Corning 7059 a  $340^{\circ}\text{C}$  apresenta dois picos de difração de raios X que podem ser associados a reflexões do sub-óxido SnO (16 0). (Figura 4.16(h)).
- (iii)-independentemente do substrato a orientação preferencial de crescimento dos filmes é na direção [200] do  $\text{SnO}_2$ , exceção feita para a amostra crescida a  $490^{\circ}\text{C}$  sobre Si monocristalino (100). (Figura 4.15).
- (iv)- a cristalinidade dos filmes não depende somente da temperatura de deposição, mas também do tipo de substrato utilizado.



Tabela 4.20

Intensidade relativa dos picos de difração de R-X de amostras crescidas sobre vidro comercial nas mesmas condições : teste de reprodutibilidade.

(hkl)	(110)	(101)	(200)	(111)	(210)	(211)	(220)	(002)	(310)	(112)	(301)	(202)	(321)	(400)	(222)	(330)	(312)	(411)
Amostra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	100	32	72	-	4	97	11	-	12	-	66	-	9	6	-	-	6	21
2	93	38	100	-	5	84	9	-	22	-	50	-	10	6	-	-	7	15
3	81	28	100	-	4	74	8	-	20	-	47	-	11	7	-	-	5	16
4	77	39	49	-	5	100	7	-	11	-	48	-	10	5	-	-	8	15
5	100	30	61	-	5	91	10	-	12	-	54	-	10	5	-	-	6	16
6	77	34	48	-	4	100	8	-	11	-	47	-	9	4	-	-	7	14
SnO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	100	80	25	6	2	65	18	8	14	18	16	8	12	4	8	4	8	8

\* padrão da JCPDS<sup>(92)</sup>

Tabela 4.21

Intensidade relativa dos picos de difração de R-X de amostras crescidas sobre vidro Corning 7059 nas mesmas condições : teste de reprodutibilidade

(hkl)	(110)	(101)	(200)	(111)	(210)	(211)	(220)	(002)	(310)	(112)	(301)	(202)	(321)	(400)	(222)
Amostra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	94	4	31	3	2	100	9	-	7	-	7	-	20	2	2
2	100	4	20	2	1	70	12	-	5	-	5	-	18	2	2
3	100	4	13	3	1	70	11	-	3	-	5	-	20	-	2
4	100	4	11	2	2	65	13	-	3	-	4	-	16	-	2
SnO <sub>2</sub> *	100	80	25	6	2	65	18	8	14	18	16	8	12	4	8

\* padrão da JCPDS (92)

As amostras da série R depositadas sobre vidro comercial e vidro Corning 7059 com  $T_s = 400^\circ\text{C}$  foram analisadas por difratometria de raios X com o objetivo de verificarmos a reprodutibilidade do processo de deposição dos filmes. Na Tabela 4.20 apresentamos a intensidade relativa dos máximos dos picos de difração das amostras crescidas sobre o vidro comercial.

Como podemos observar existem variações de até 50% na intensidade relativa dos picos entre amostras supostamente iguais.

Os resultados para as amostras crescidas sobre o vidro Corning 7059 vêm apresentados na Tabela 4.21.

Como podemos observar na Tabela 4.21 as amostras crescidas sobre o vidro Corning 7059 possuem um bom grau de reprodutibilidade no que se refere à difração de raios X, exceção feita à amostra número 1 onde as maiores intensidades 110 e 211 estão trocadas; acreditamos que o sistema ainda não havia atingido a temperatura de equilíbrio no momento do crescimento desta amostra, cuidado este que deve ser tomado no início de qualquer deposição de uma série de amostras.

Tendo em vista os resultados obtidos com vidro comercial e vidro Corning 7059 optamos por utilizar este último como substrato de nossos filmes de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ . As variações na intensidade relativa observadas para filmes "idênticos" presentes na Tabela 4.21 serão tomadas em consideração quando da análise de nossas amostras dopadas.

#### 4.7.2 - A Influência do Flúor nas Propriedades Estruturais dos Filmes de $\text{SnO}_2 : \text{F}$ .

As amostras da série A não intencionalmente dopa

das e dopadas com flúor foram analisadas no difratômetro acoplado ao gerador de ânodo rotatório Rotaflex. O  $\text{SnO}_2$  foi o único material policristalino detetado. Os resultados, para cada grupo de amostras crescidas a uma mesma temperatura, foram:

a -  $T_s = 250^\circ\text{C}$

a.1 - Todas as amostras possuem uma orientação preferencial de crescimento na direção [200] do  $\text{SnO}_2$ .

a.2 - Além da reflexão na direção [200] observam-se reflexões mais fracas nas direções [101], [211], [310] e [400].

A reflexão 101 é menos intensa para a amostra sem dopante.

a.3 - Para as amostras crescidas com 20 e 40 at.% F : Sn em solução observa-se a reflexão adicional 110, bem como uma diminuição na intensidade da reflexão 200.

b -  $T_s = 300^\circ\text{C}$

b.1 - Todas as amostras possuem uma orientação preferencial de crescimento na direção [200] do  $\text{SnO}_2$ .

b.2 - Além da reflexão mais intensa na direção [200] observam-se as reflexões do  $\text{SnO}_2$  nas direções [110], [101], [211], [310], [301], [321] e [400].

b.3 - Não se nota qualquer alteração marcante na intensidade dos picos com a dopagem.

c -  $T_s = 350^\circ\text{C}$

c.1 - Todas as amostras possuem uma orientação preferencial de crescimento na direção [200] do  $\text{SnO}_2$ .

c.2 - Além da reflexão mais intensa na direção [200] observam-se as reflexões do  $\text{SnO}_2$  nas direções [110], [101], [211], [310], [301], [321] e [400].

c.3 - Para a amostra crescida com 40 at.% F : Sn em solução observa-se um aumento nas reflexões 110 e 101, bem como uma diminuição na intensidade de reflexão 200.

d -  $T_s = 400^\circ\text{C}$

d.1 - Todas as amostras possuem uma orientação preferencial de crescimento na direção [200] do  $\text{SnO}_2$ .

d.2 - Observam-se as reflexões 110, 310 e 400 menos intensas, bem como as reflexões 211 e 301 ainda mais fracas.

d.3 - Para as amostras crescidas com 10, 20 e 40 at.% F : Sn em solução verifica-se uma diminuição na intensidade da reflexão 200 do  $\text{SnO}_2$ .

e -  $T_s = 450^\circ\text{C}$

e.1 - As reflexões mais intensas observadas para as amostras sem dopar e com 1, 2,5 at.% F : Sn em solução são, nesta ordem a 211, 110 e 200 do  $\text{SnO}_2$ .

e.2 - A reflexão 200 do  $\text{SnO}_2$  aumenta de intensidade à medida que aumenta a concentração de dopante em solução (10, 20 e 40 at.% F : Sn), passando a ser a reflexão mais intensa para as duas últimas concentrações.

Para as amostras da série A analisadas pelo computador acoplado ao gerador Rotaflex, somente alguns picos de difração foram reconhecidos como tal devido às suas características como intensidade e largura; estas mesmas amostras apresentam picos menos intensos e mais largos que correspondem a outras reflexões do  $\text{SnO}_2$ . Para as amostras crescidas com  $T_s \geq 300^\circ\text{C}$  não se verificou qualquer variação sistemática

das distâncias interplanares e da largura à meia altura como função da temperatura de deposição ou da dopagem com flúor. As amostras crescidas com a menor temperatura de substrato,  $250^{\circ}\text{C}$ , apresentaram um pequeno aumento no valor de  $d_{(200)}$  à medida que os filmes eram mais dopados, além de uma diminuição na largura à meia altura do pico (200), o que corresponde a um aumento do tamanho de grão com a dopagem.

As amostras da série A não intencionalmente dopadas e dopadas com flúor crescidas a  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  e  $450^{\circ}\text{C}$  foram também analisadas no difratômetro acoplado ao gerador Philips nas condições especificadas no Capítulo 3. Os resultados vêm mostrados nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20. Na Figura 4.21 mostramos um diagrama de raios X do substrato de vidro Corning 7059 tirado nas mesmas condições que as amostras da série A no difratômetro acoplado ao gerador Philips.

Nas Figuras 4.18 (a) - (g) podemos notar com mais detalhe as características observadas nas medidas obtidas no difratômetro acoplado ao gerador Rotaflex, ou seja, é importante notar que com o aumento da dopagem há um aumento das reflexões nas direções [110], [211] e [301] e um decréscimo nas reflexões 200 e 400.

Observamos nas Figuras 4.19 (a) - (g) duas reflexões que podem ser associadas ao sub-óxido  $\text{SnO}$  (16 O)\*. Nota-se um aumento das reflexões 110 e 220, bem como uma diminuição nas reflexões 200 e 400 com o aumento da dopagem dos filmes.

---

(\*) Dezesesseis átomos por cela unitária, estrutura ortorrômbica.

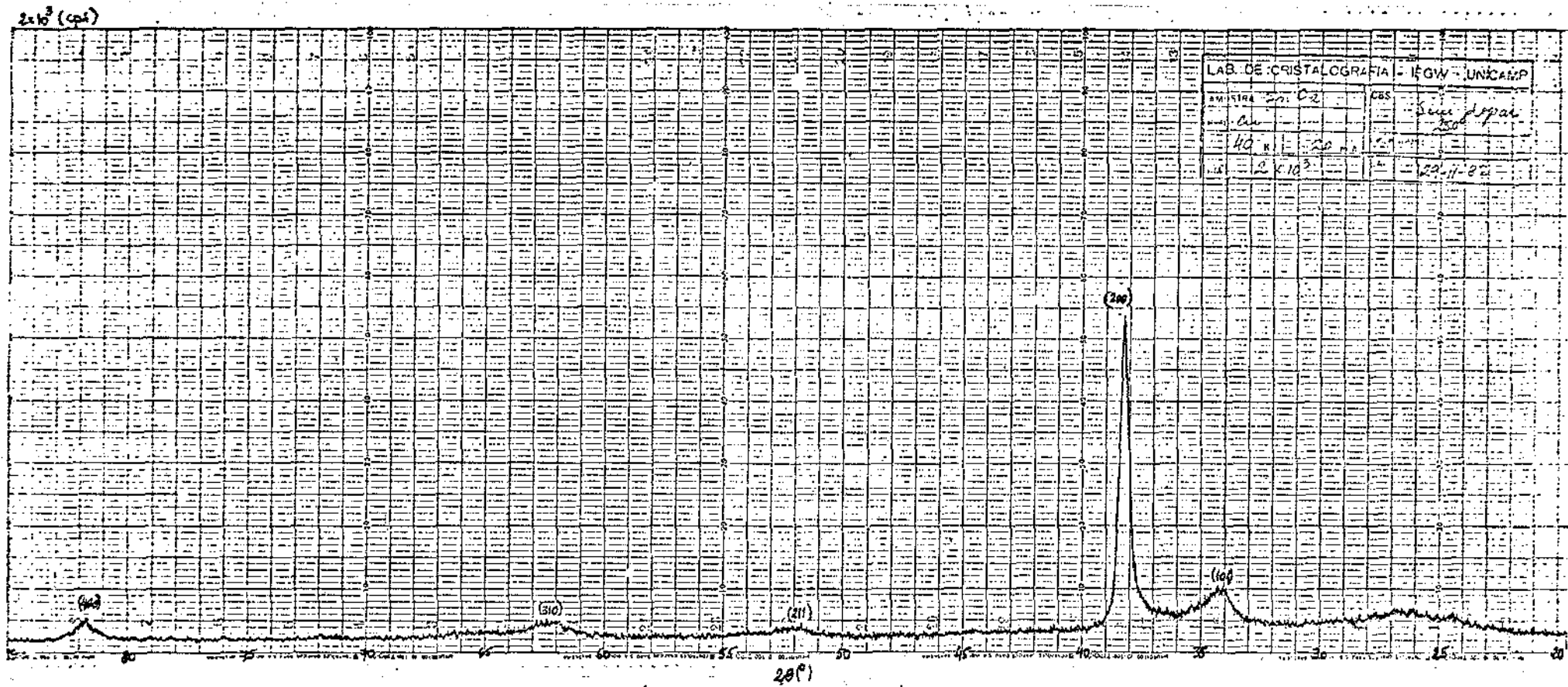


Figura 4.18(a): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 250$  °C ,  
sem dopante.

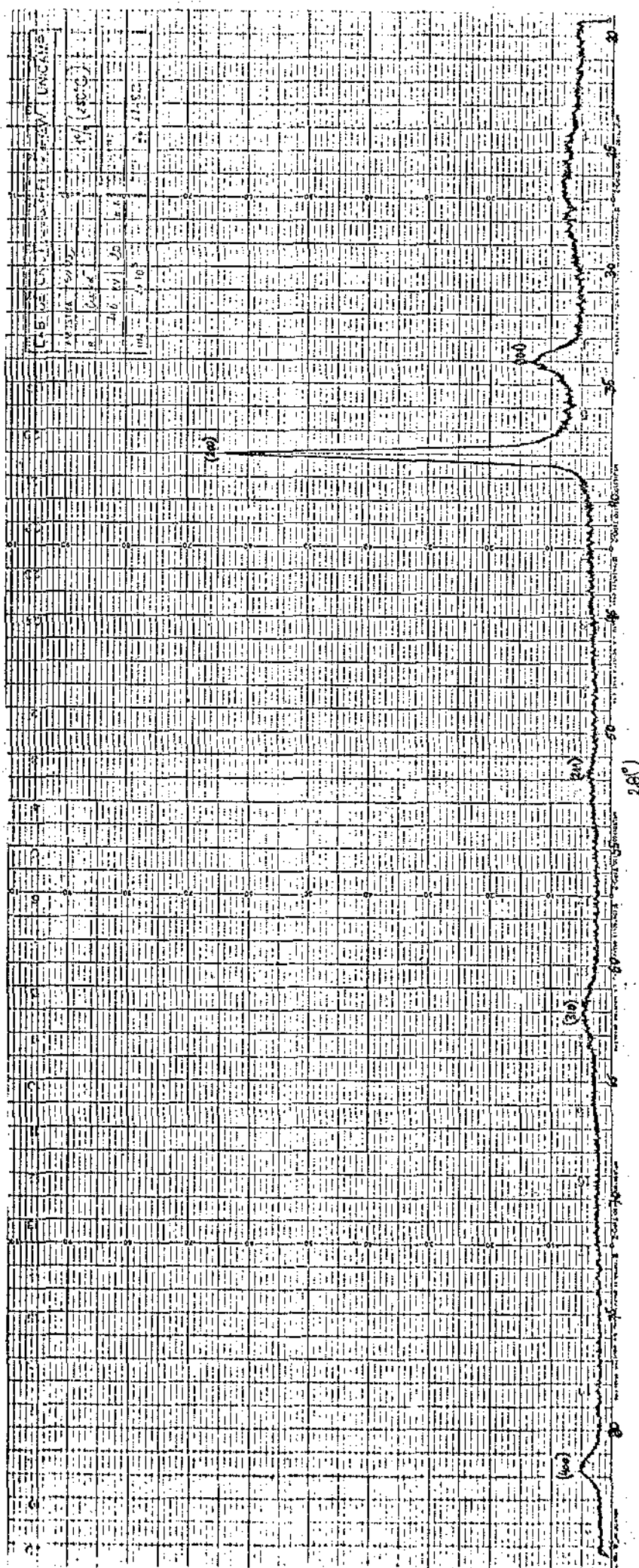


Figura 4.18(b): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
1 at.% F:Sn em solução.



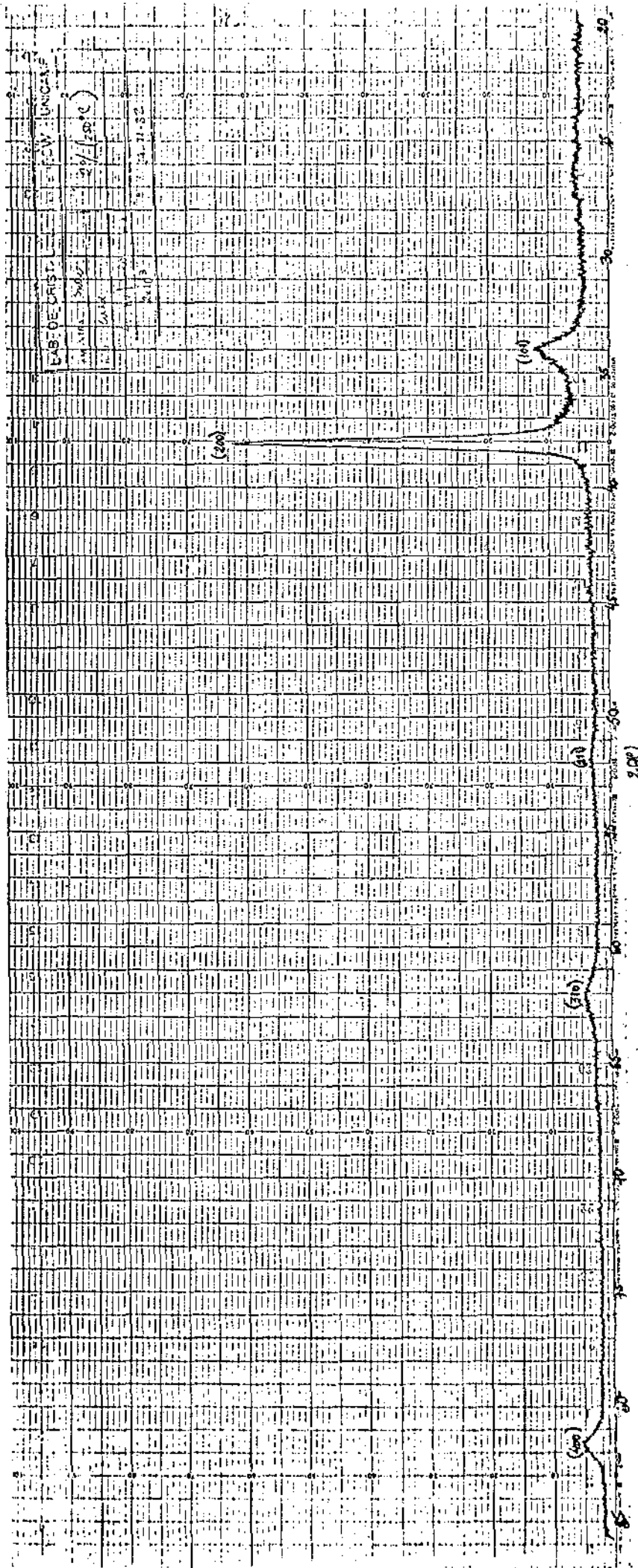


Figura 4.18(c): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
2 at.% F:Sn em solução.

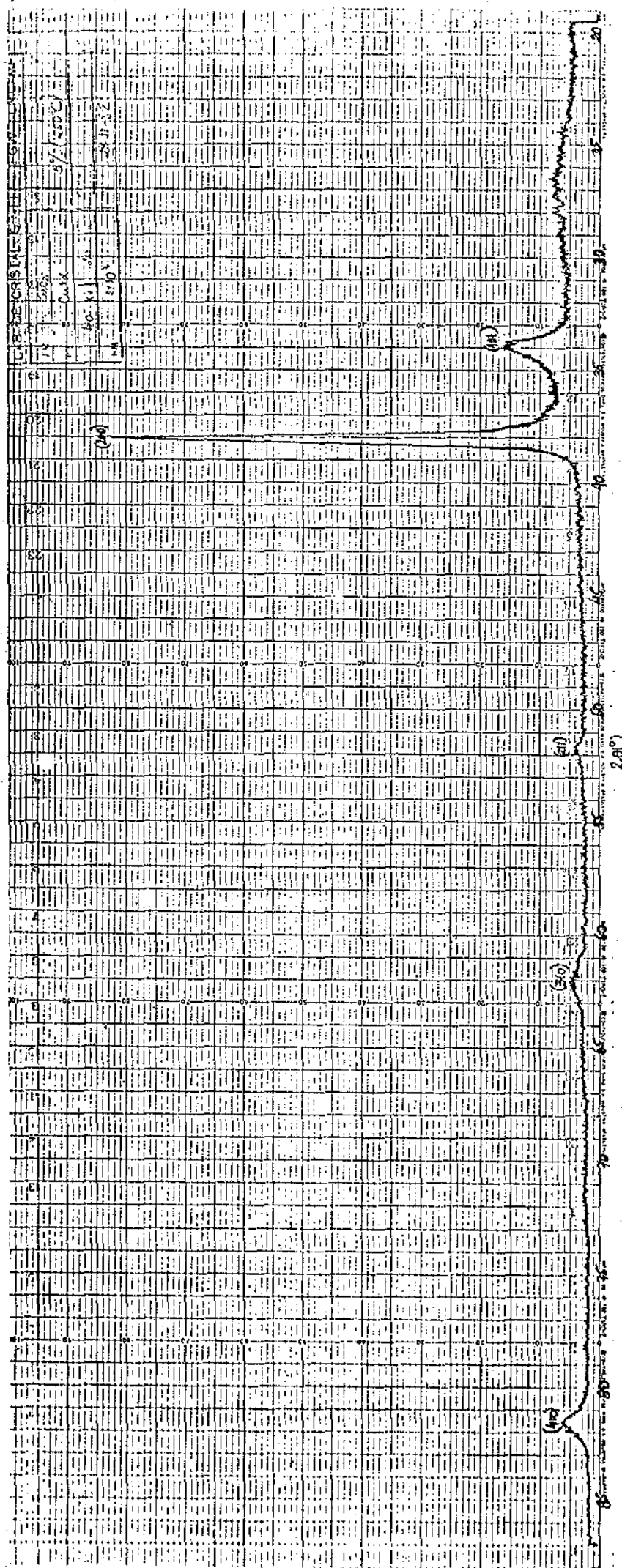


Figura 4.18(d): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,

5 at.% F:Sn em solução.

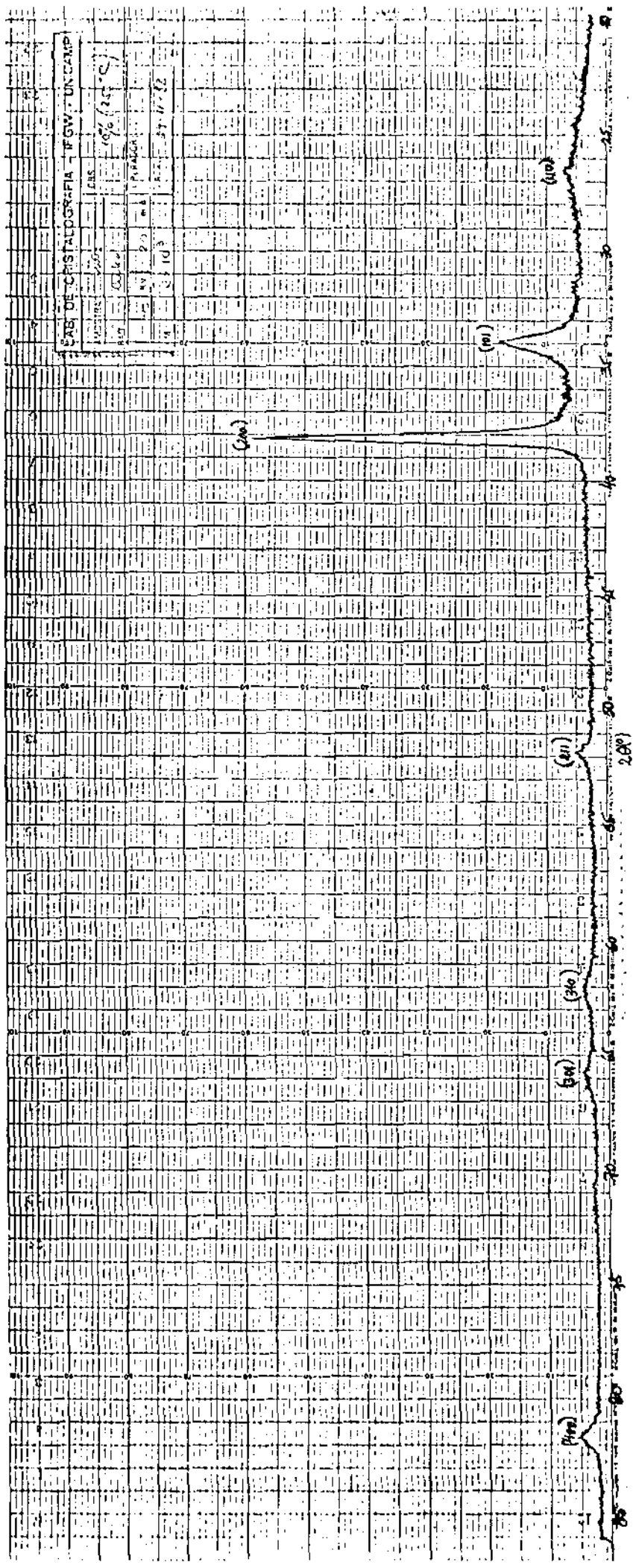


Figura 4.18(e): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 250 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  
10 at.% F:Sn em solução.

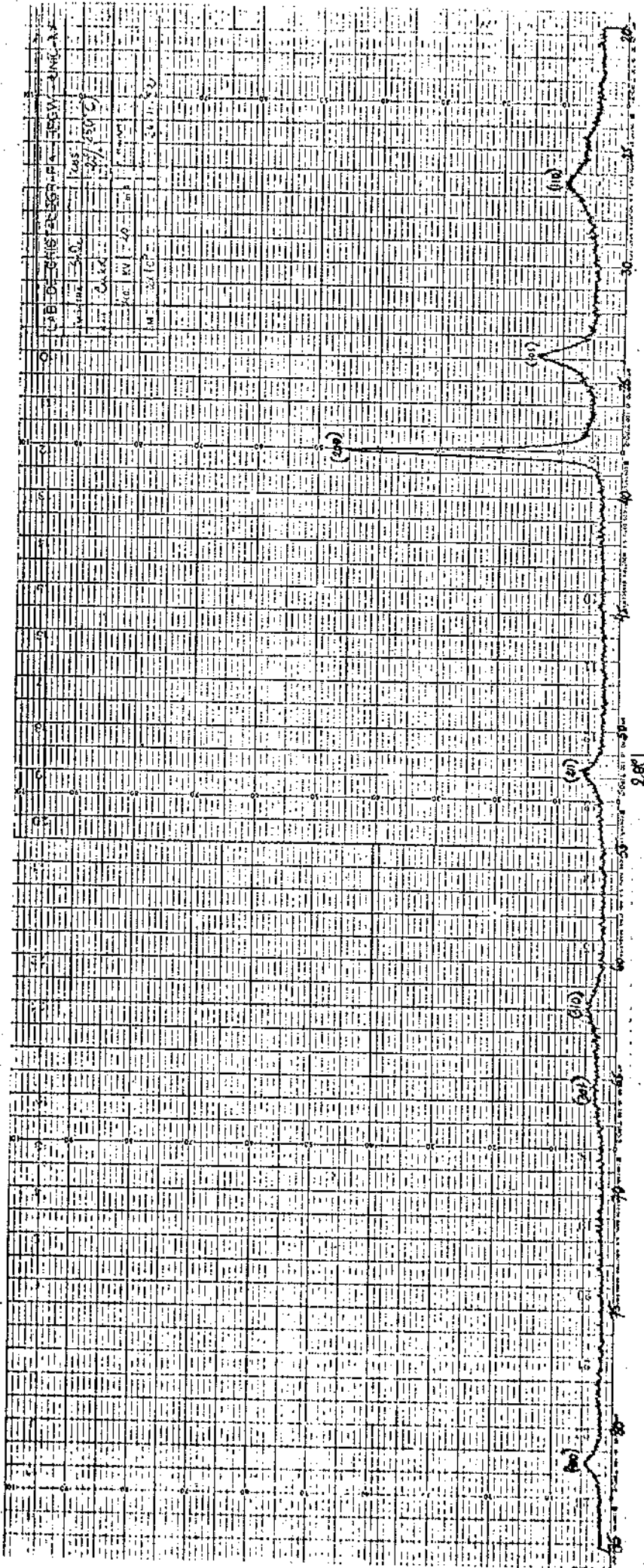


Figura 4.18(f): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_S=250$  °C ,  
20 at.% F:Sn em solução.

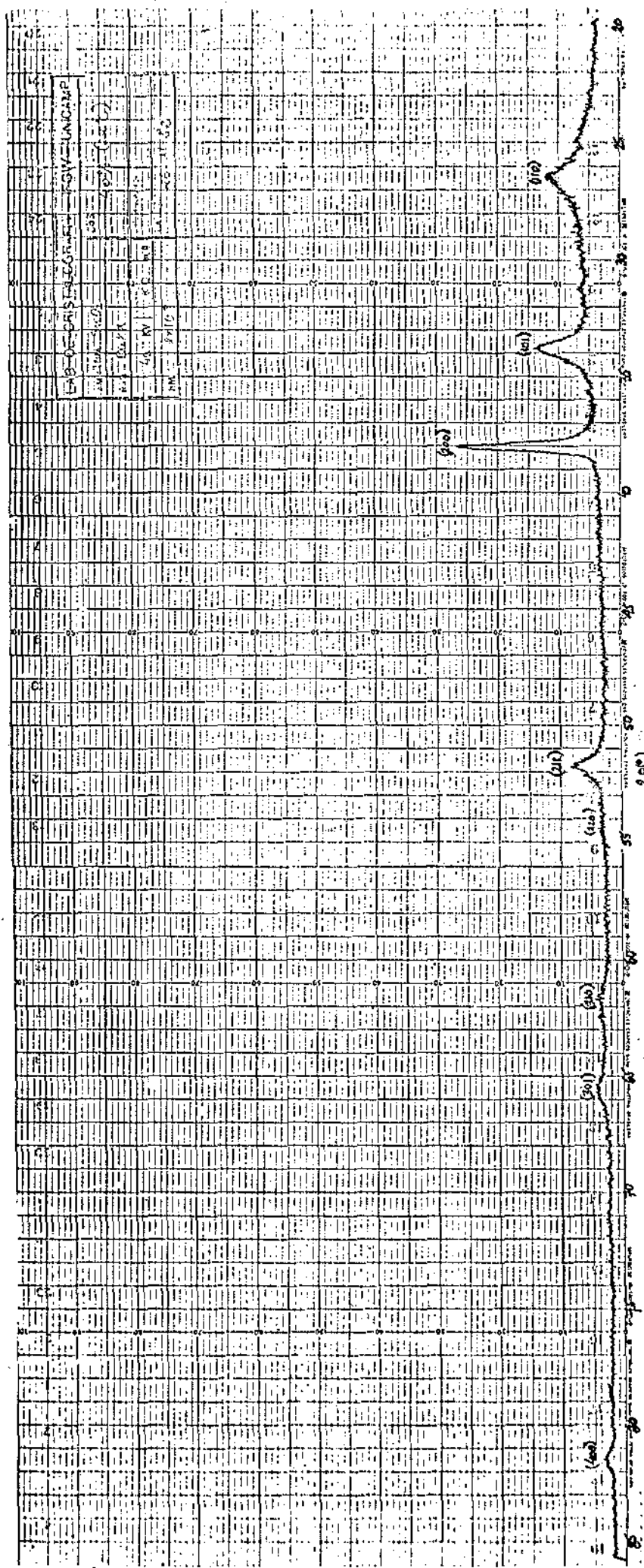


Figura 4.18(g): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 250$  °C ,  
 40 at.% F:Sn em solução.

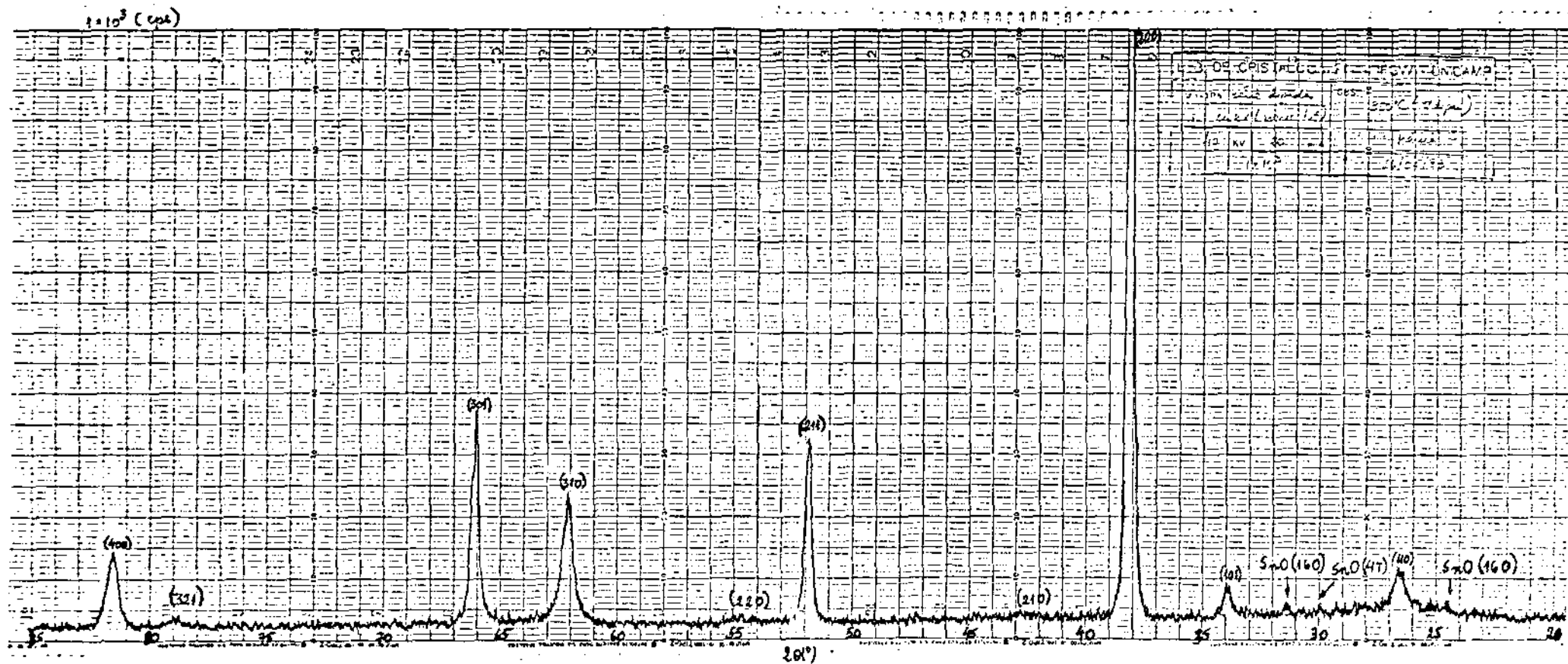


Figura 4.19(a): Diagrama de raio: X da amostra da série A com  $T_s = 350$  °C ,  
sem dopante.

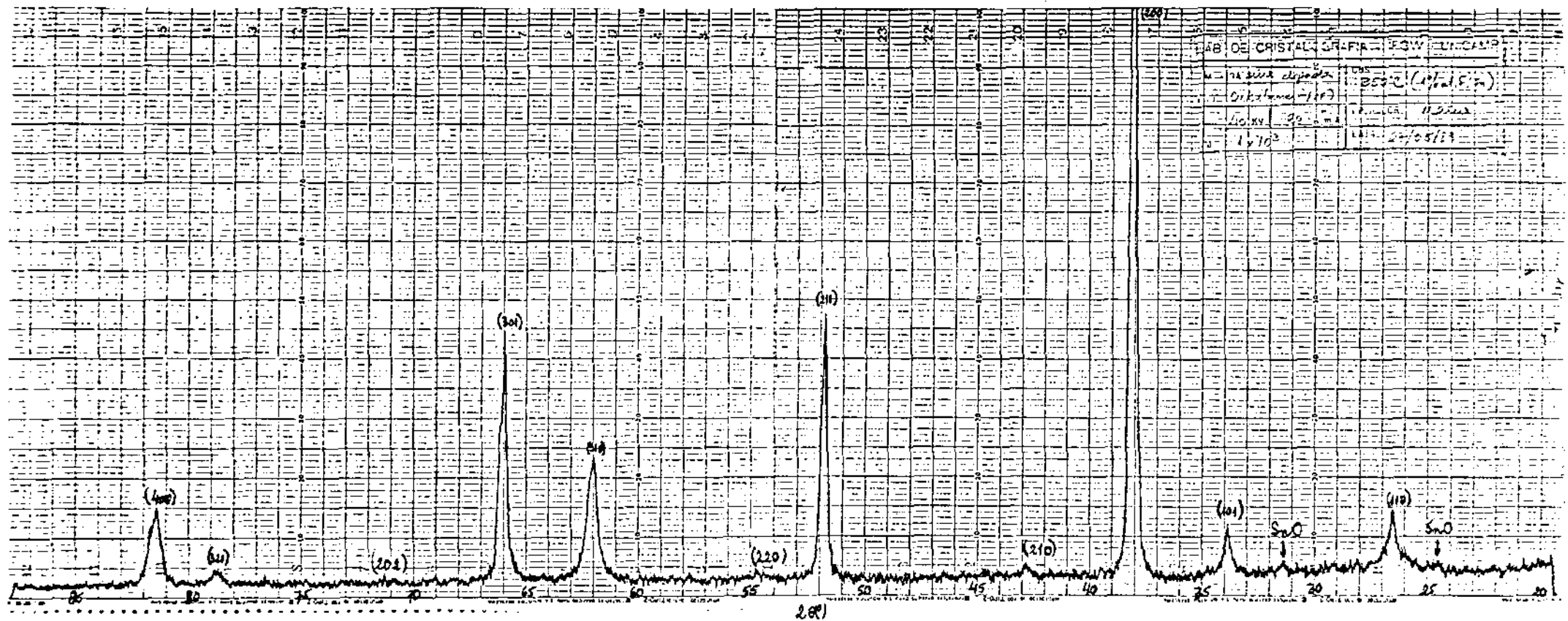


Figura 4.19(b): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 350^\circ\text{C}$ ,  
1 at.% F:Sn em solução.

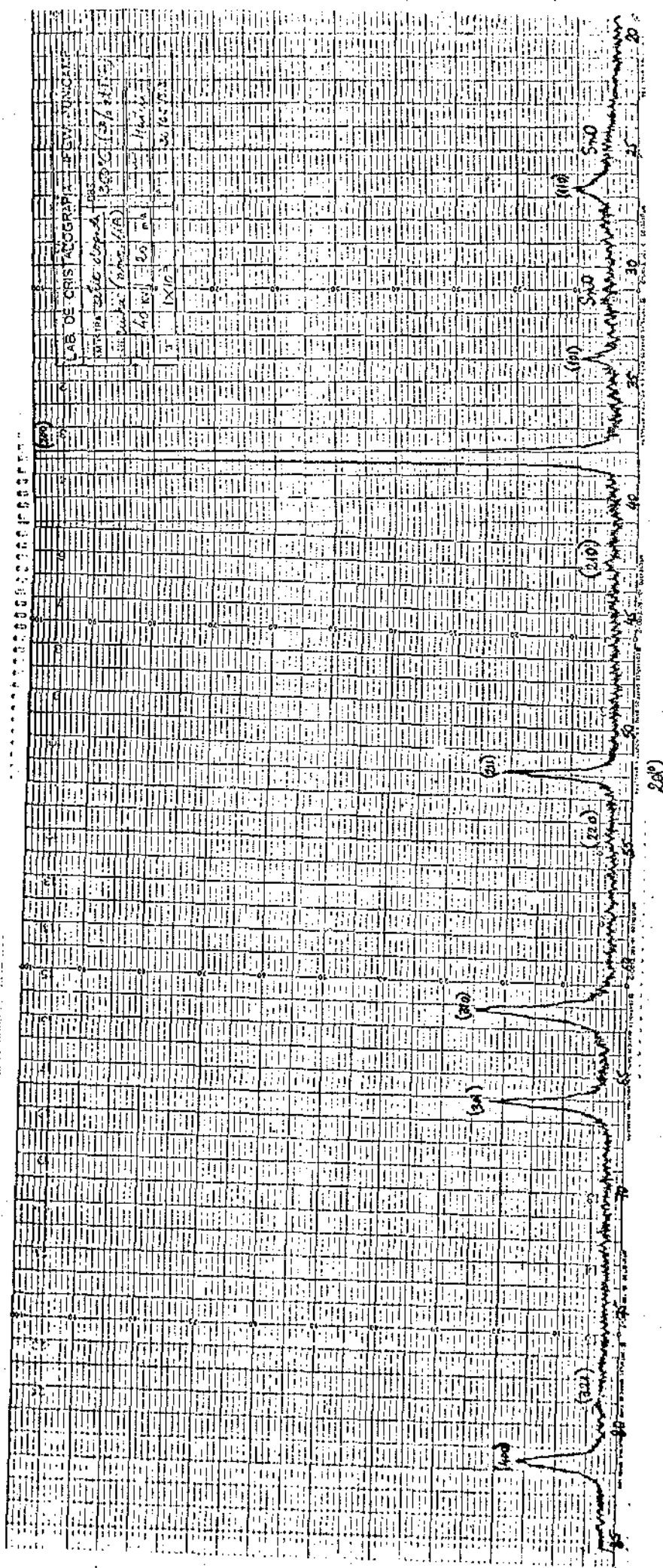


Figura 4.19(c): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 350$  °C, 2 at.% F:Sn em solução.



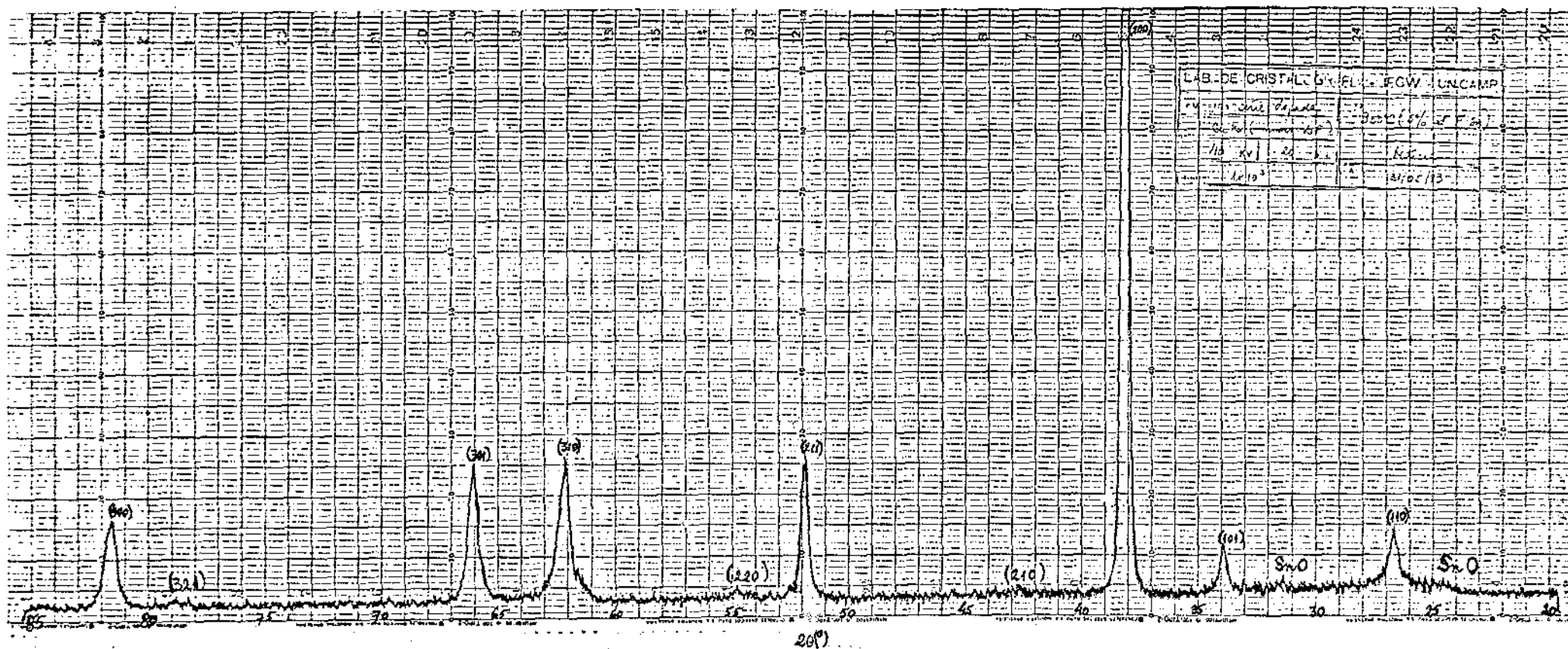


Figura 4.19(d): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 350$  °C ,  
5 at.% F:Sn em solução.

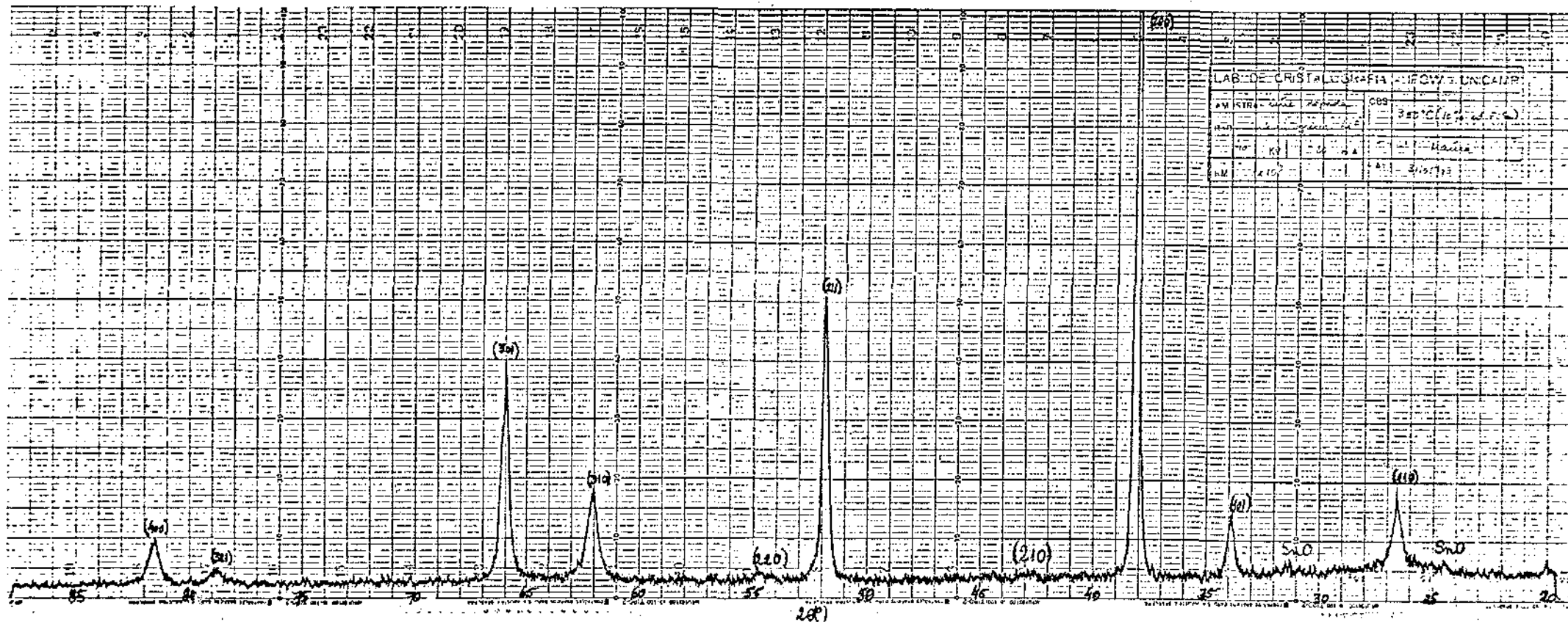


Figura 4.19(e): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 350$  °C ,  
10 at.% F:Sn em solução.

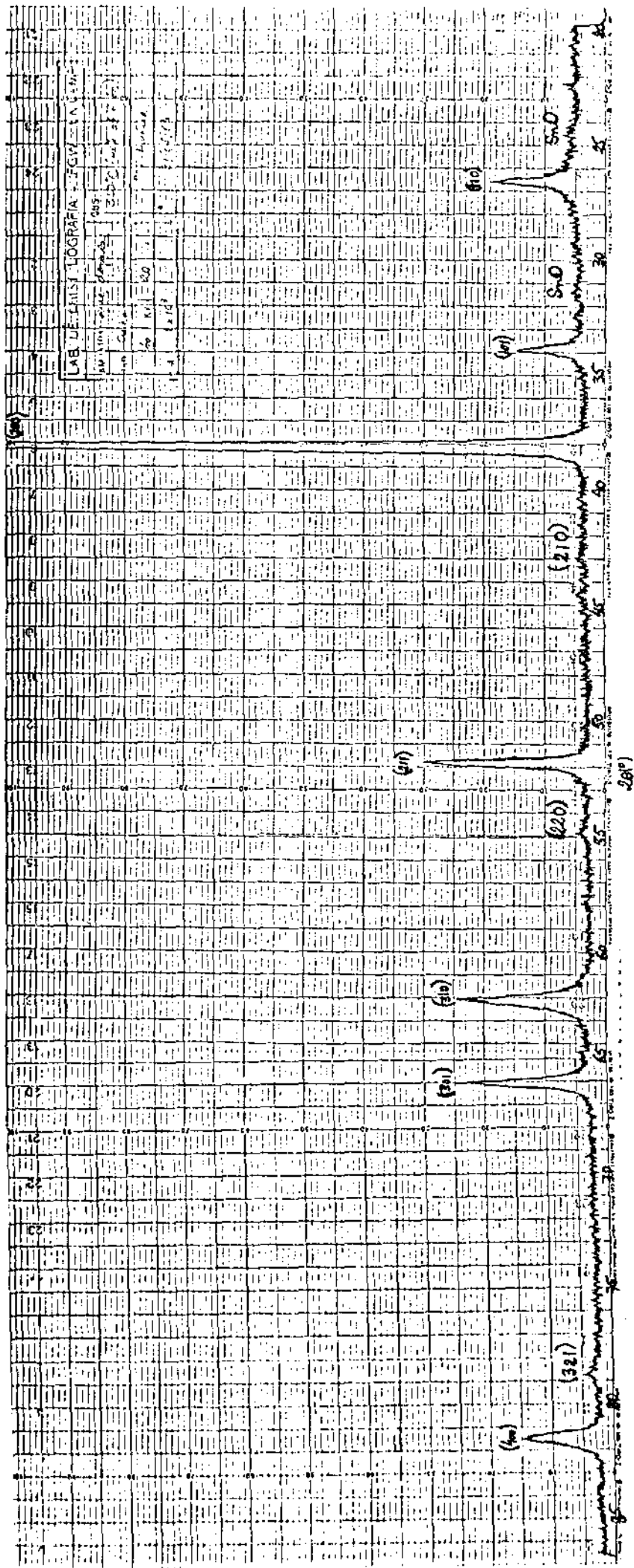


Figura 4.19(f): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 350 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  
 20 at.% F:Sn em solução.

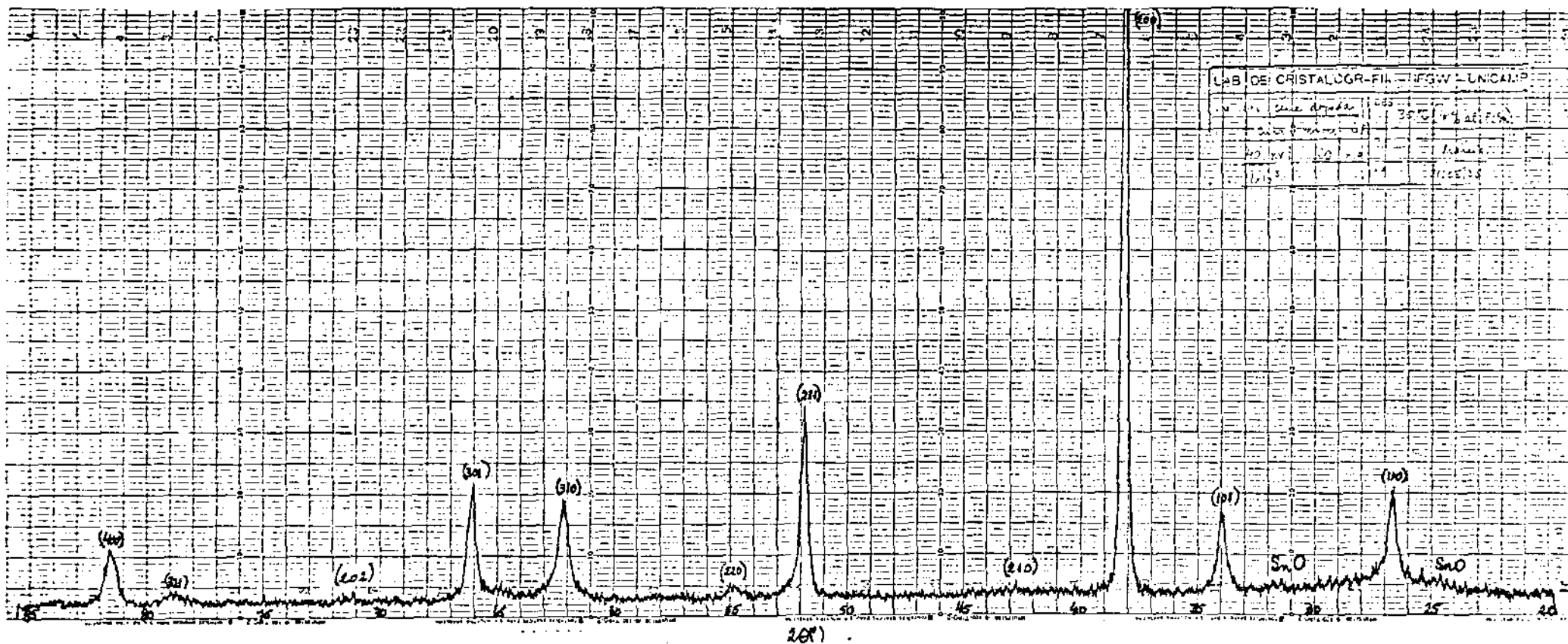


Figura 4.19(g): Diagrama de raios x da amostra da série A com  $T_s = 350$  °C ,  
40 at.% F:Sn em solução.

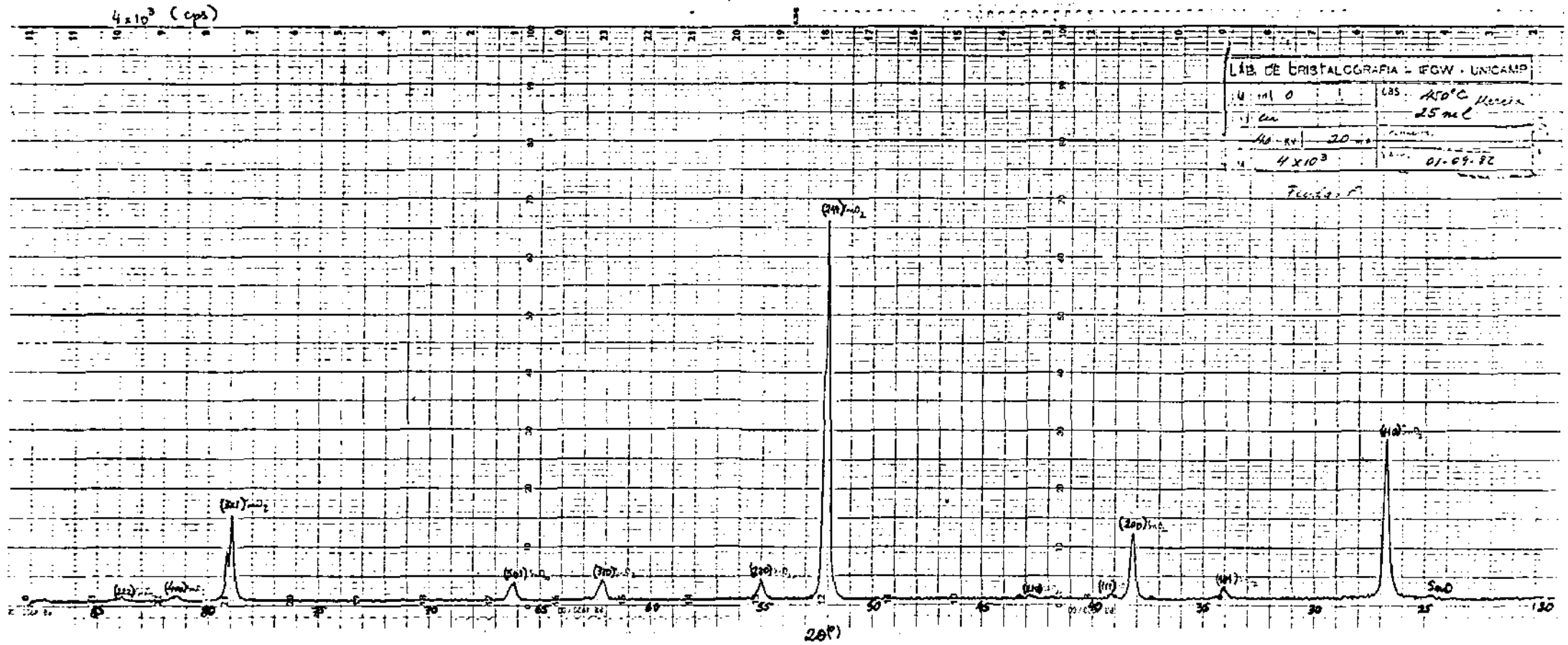


Figura 4.20(a): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 450$  °C , sem dopante.

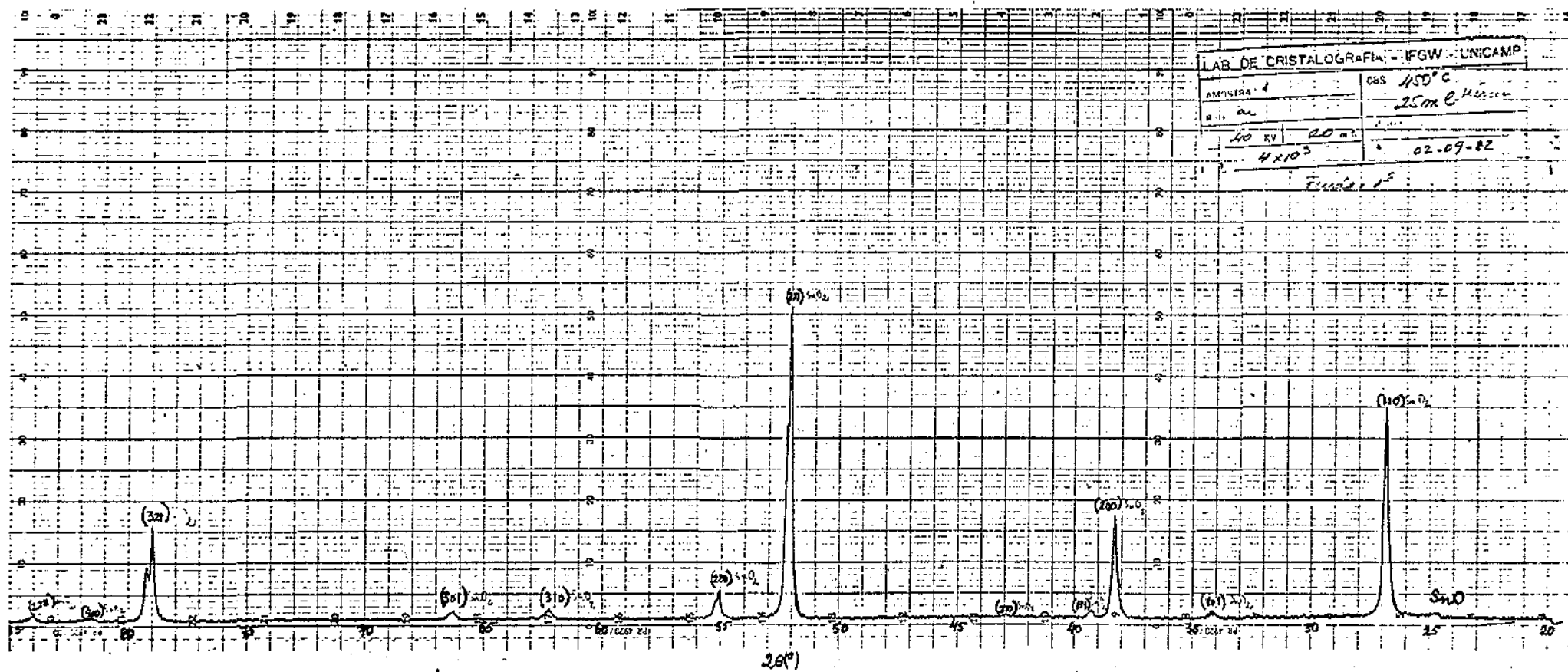


Figura 4.20(b): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  
1 at.% F:Sn em solução.

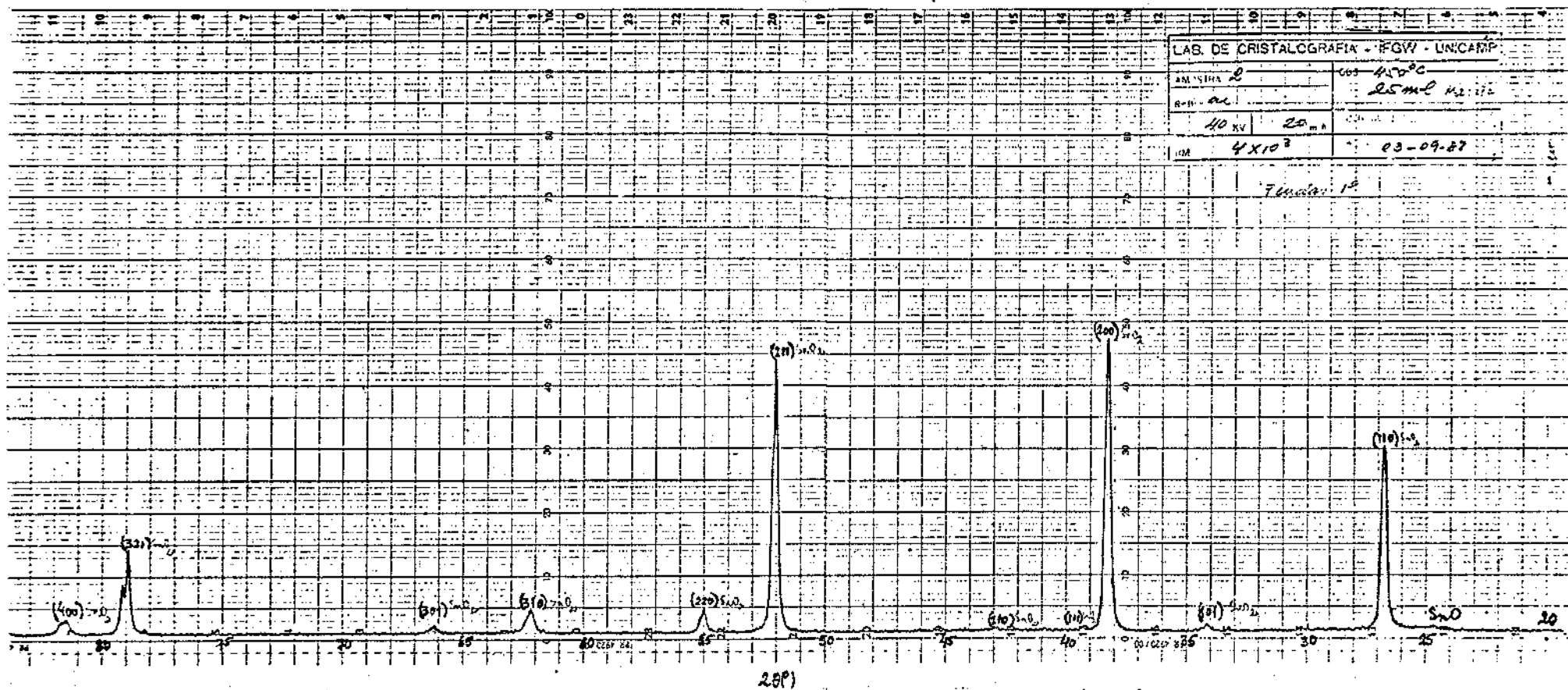


Figura 4.20(c): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
2 at.% F:Sn em solução.

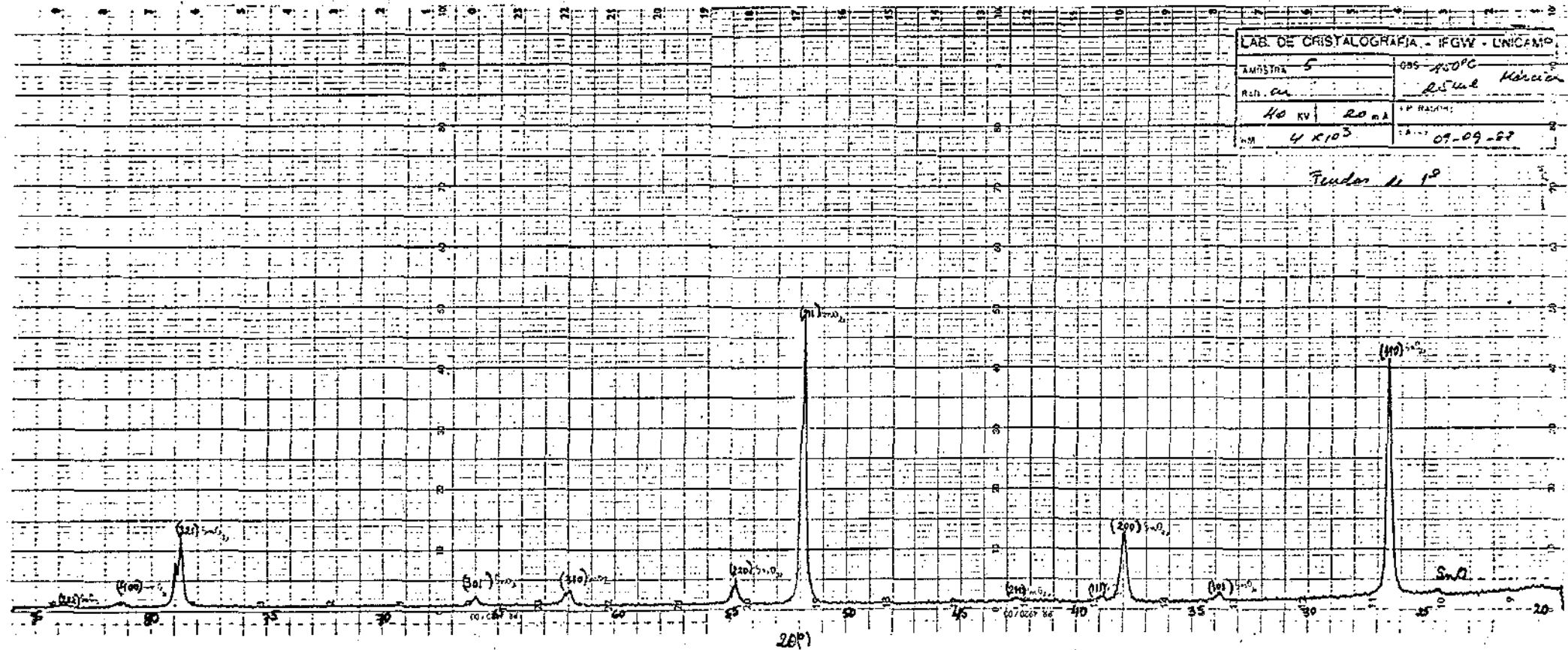


Figura 4.20(d): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s=450$  °C ,  
5 at.% F:Sn em solução.



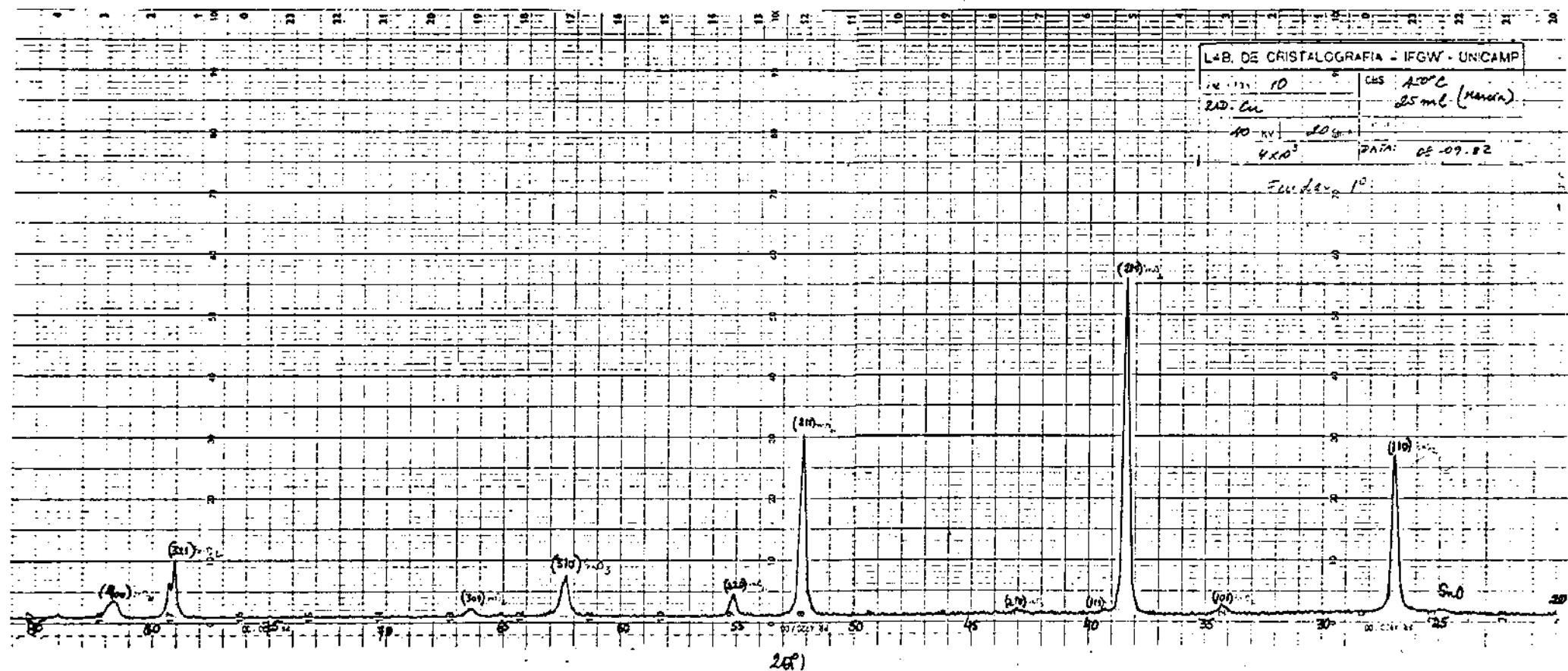


Figura 4.20(e): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 450$  °C ,  
10 at.% F:Sn em solução.

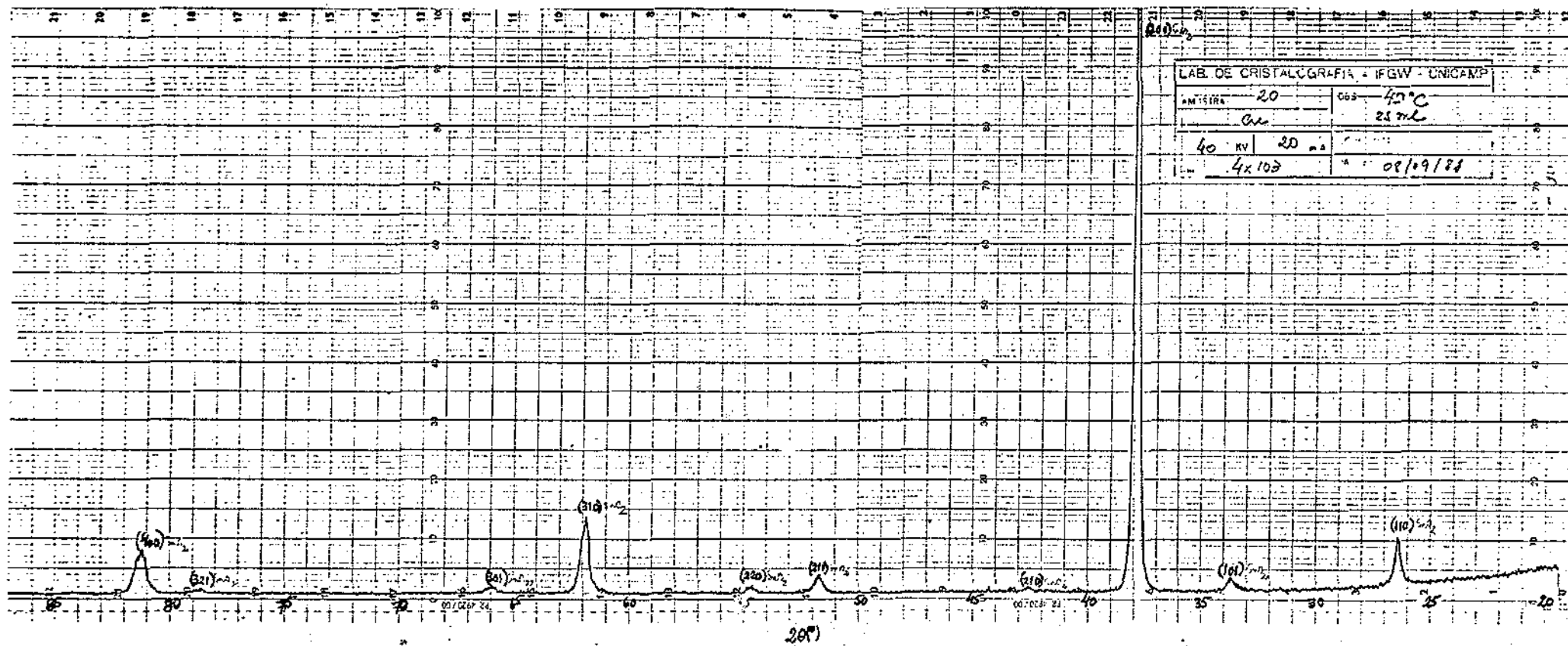


Figura 4.20(f): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 450$  °C ,  
20 at.% F:Sn em solução.

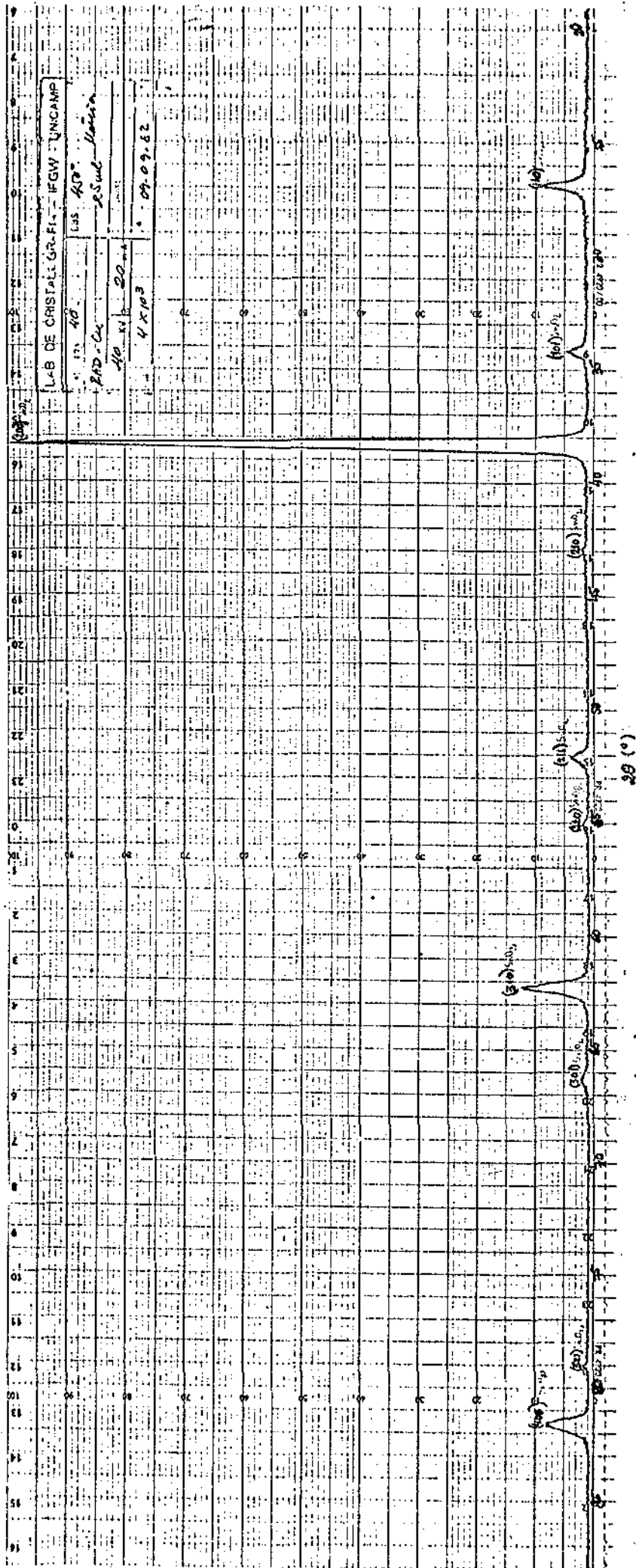
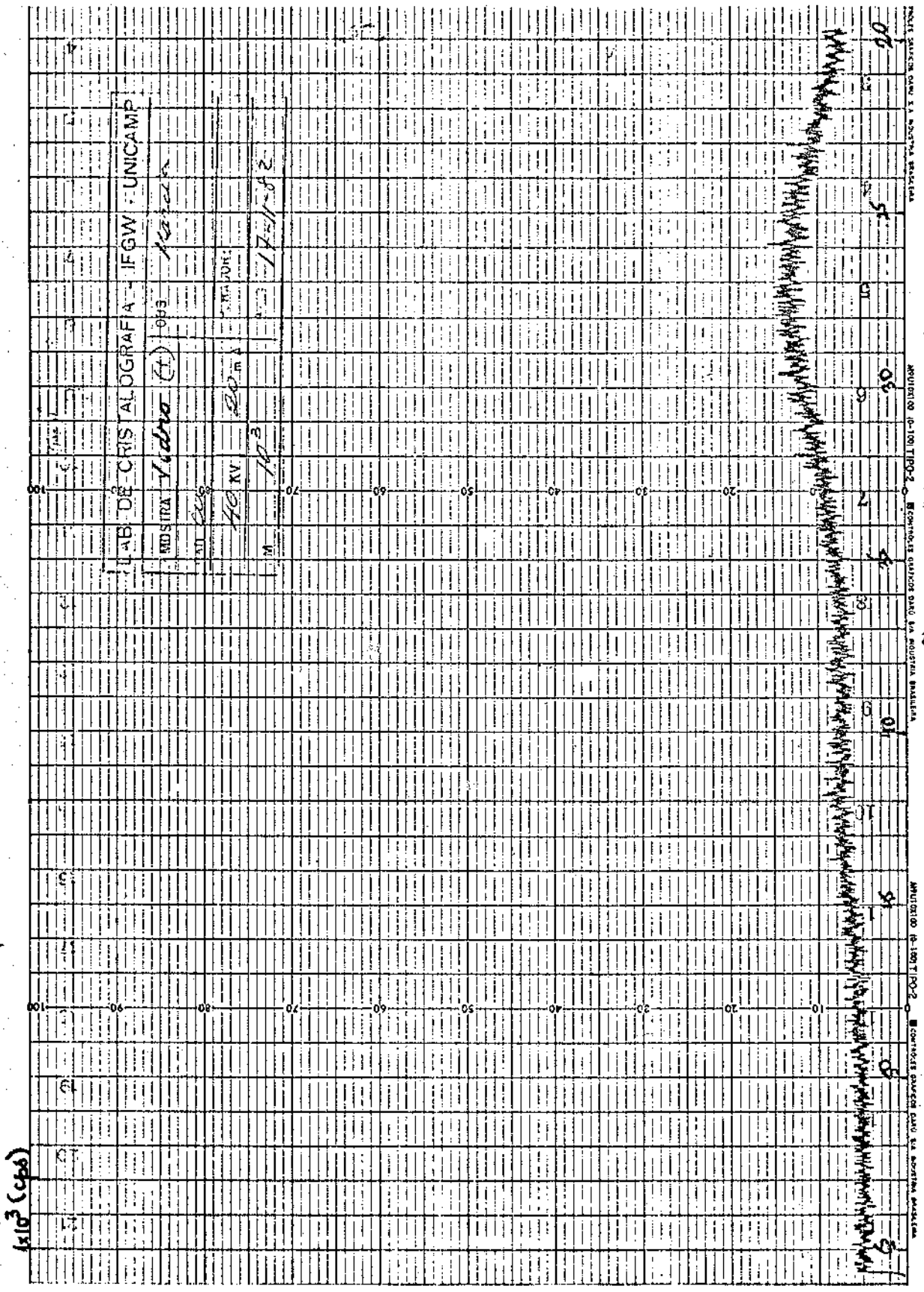


Figura 4.20(g): Diagrama de raios X da amostra da série A com  $T_s = 450$  °C ,  
 40 at.% F:Sn em solução.

Figura 4.21: Diagrama de raios X do substrato de vidro Corning 7059.



Dos resultados apresentados nas Figuras 4.20 (a)-(g) verificamos um pico pouco intenso em  $2\theta$  igual a aproximadamente  $24,5^\circ$  que pode ser associado a reflexão 111 do SnO (16 O) <sup>(92)</sup>. Verifica-se uma mudança nas intensidades difratadas com o aumento da dopagem: diminui a intensidade das reflexões 211 e 110 e aumenta a reflexão na direção [200] do SnO<sub>2</sub>. Além disso, observa-se um decréscimo das reflexões 220, 301, 321 e um aumento nas reflexões 310 e 400.

Os diagramas de raios X das amostras da série C ( $T_s = 200^\circ\text{C}$  e  $220^\circ\text{C}$ ) mostraram que todos os filmes são amorfos independentemente de serem ou não dopados.

As amostras da série B foram inicialmente investigadas no difratômetro acoplado ao gerador de raios X Philips com varredura contínua de  $1^\circ/\text{min}$ . Os resultados vêm apresentados na Figura 4.22.

Com a dopagem observa-se para os filmes da série B uma variação sistemática da intensidade relativa dos picos de difração de raios X. À medida que aumentamos a concentração de flúor nos filmes, observamos como principais características um aumento nas reflexões correspondentes às direções [110] e [211] e uma diminuição das reflexões 200 e 400. A intensidade da reflexão 101 inicialmente cresce com a dopagem, mas volta novamente a decrescer para as concentrações mais altas de flúor em solução. Observa-se também com o aumento da dopagem uma melhor definição das reflexões nas direções [220], [112] e [321] do SnO<sub>2</sub>. Os picos correspondentes às reflexões 111 e 020 do SnO(16 O) também estão presentes nesta série de amostras. As medidas de difração de raios X, girando os filmes em torno da normal ao substrato vêm mos-

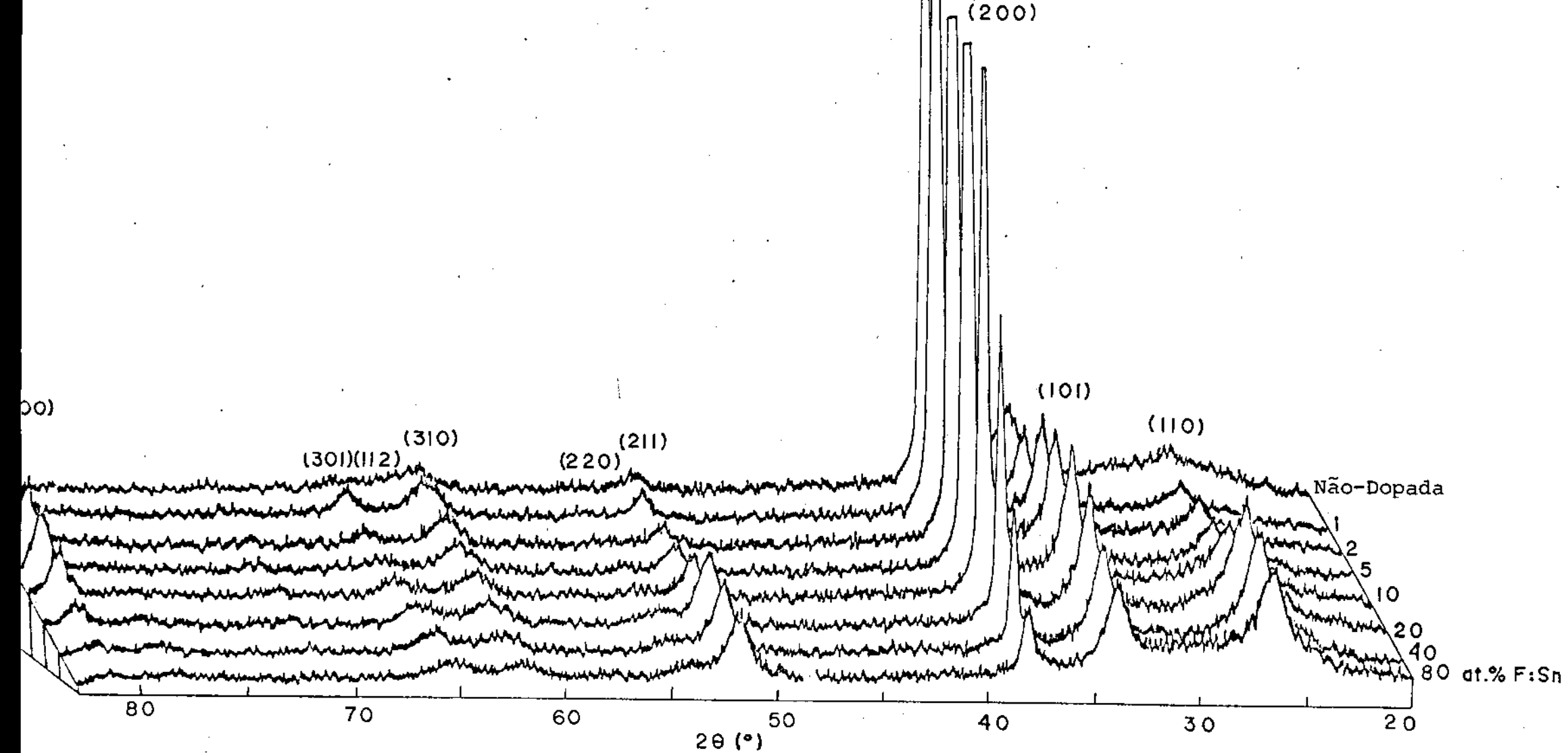


Figura 4.22: Superposição dos diagramas de Raios-X das amostras da série B.  
 ( $T_s = 280^\circ\text{C}$ ).

tradas nas Figuras 4.23 (a) - (h). A amostra sem dopante foi parcialmente danificada antes desta medida. Nas Figuras 4.24 e 4.25 apresentamos respectivamente os diagramas de raios X para esta mesma montagem do vidro Corning 7059 usado como substrato e de uma amostra padrão de pó de  $\text{SnO}_2$  polvilhada sobre vidro.

Dos resultados obtidos anteriormente podemos confirmar o aumento das reflexões 110 e 211 e a diminuição das reflexões 200 e 400.

Um detalhe importante que gostaríamos de salientar é o fato de que a maioria dos diagramas de raios X apresenta a banda de difração correspondente ao substrato de vidro Corning 7059 utilizado. Calculamos qual deveria ser a espessura ( $f$ ) de nossas amostras para que o feixe de raios X - as penetrasse completamente, considerando diferentes ângulos de incidência  $\theta$ . Os ângulos  $\theta$  escolhidos foram aqueles que correspondiam às reflexões de interesse do  $\text{SnO}_2$ . De acordo com a expressão fornecida por Klug e Alexander<sup>(69)</sup> devemos ter:

$$f > \frac{3,2}{(\mu/\rho)} \frac{1}{\rho} \text{sen}\theta \quad (4.36)$$

onde  $\mu/\rho$  é o coeficiente de absorção de massa do material com respeito aos raios X (tabelado),  $\rho$  é a densidade do material e  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe de raios X. Os coeficientes de absorção do Sn e O são respectivamente 256 e 11,5 ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ) para  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ )<sup>(69)</sup>. Sendo o peso atômico do estanho 118,69 g e do oxigênio 16 g, então,

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{SnO}_2} = \frac{118,69}{118,69 + 2 \times 16} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Sn}} + 2 \times \frac{16}{118,69 + 2 \times 16} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{O}}, \quad \circ$$

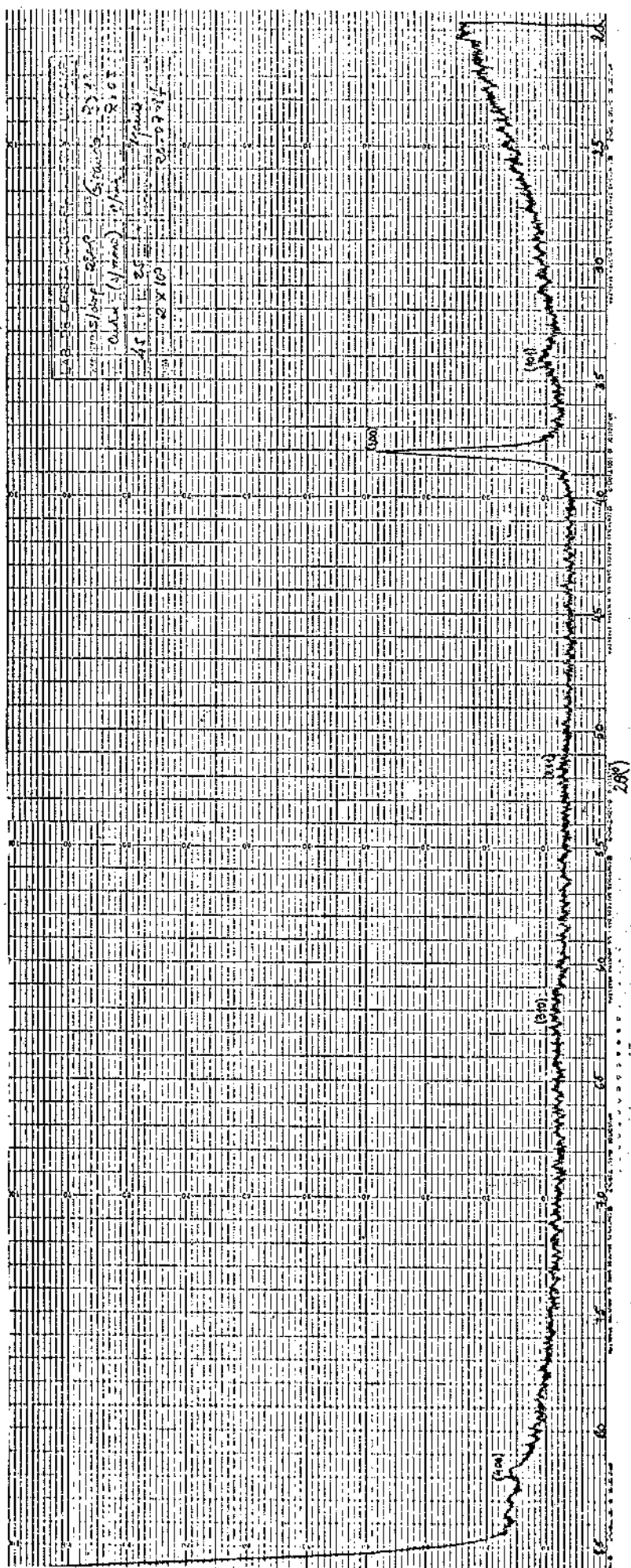


Figura 4.23(a): Diagrama de raios X, amostra girando,  $T_s = 280$  9C, sem dopante.



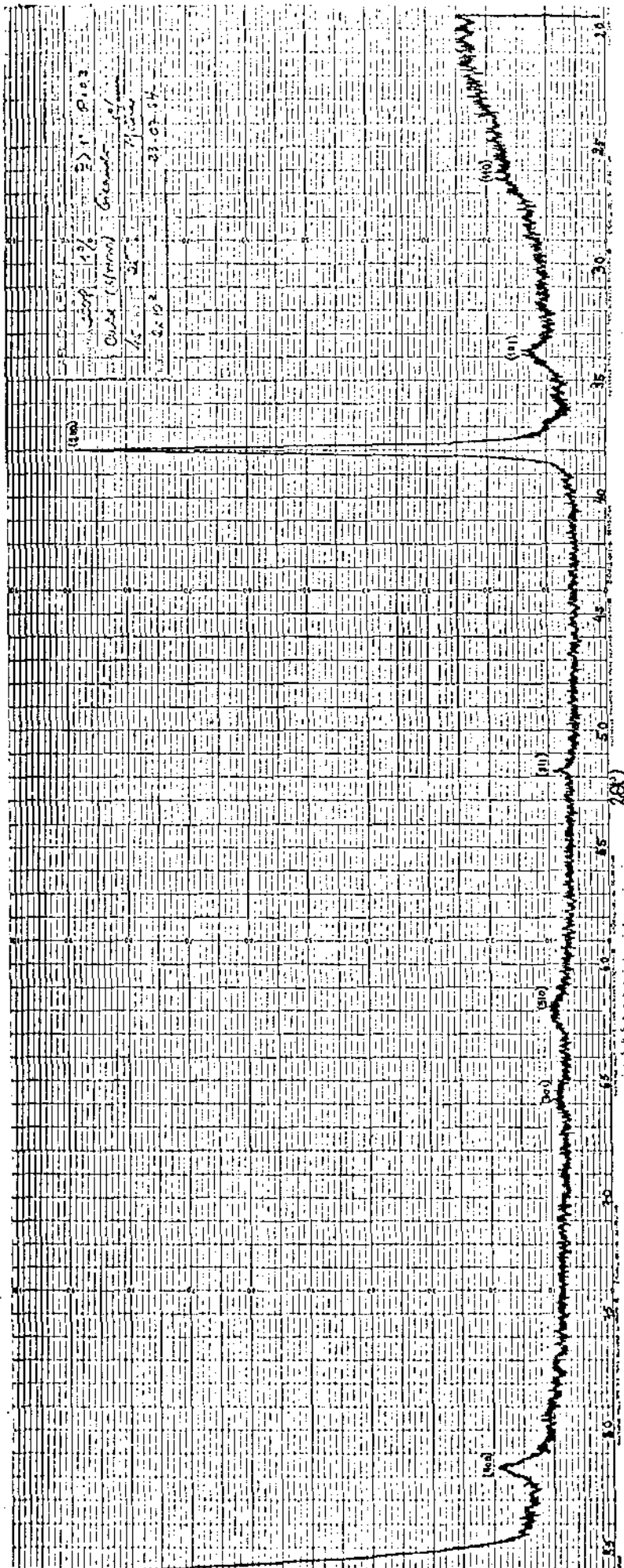


Figura 4.23(b): Diagrama de raios X, amostra girando,  $T_s = 280 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  
 1 at.% F:Sn em solução.

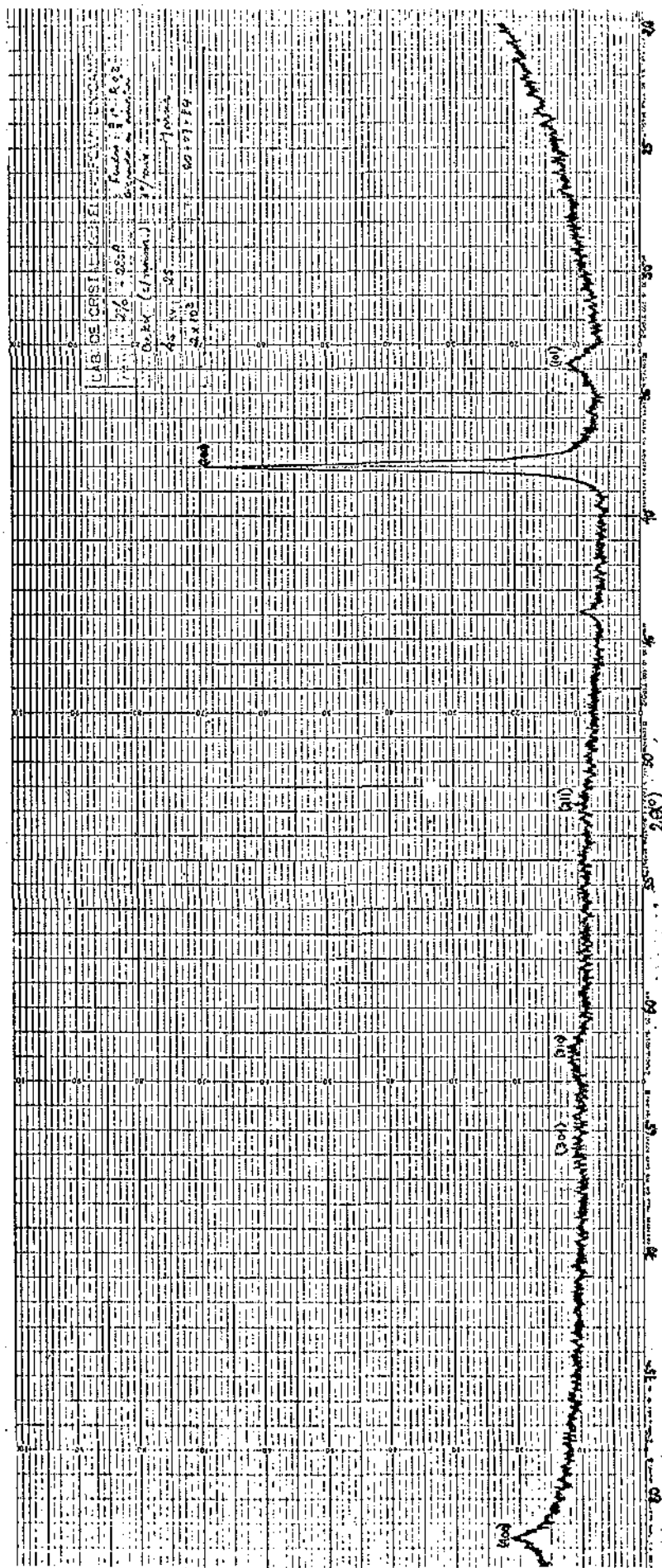


Figura 4.23(c): Diagrama de raios X, amostra girando,  $T_s = 280$  °C, 2 at.% F:Sn em solução.

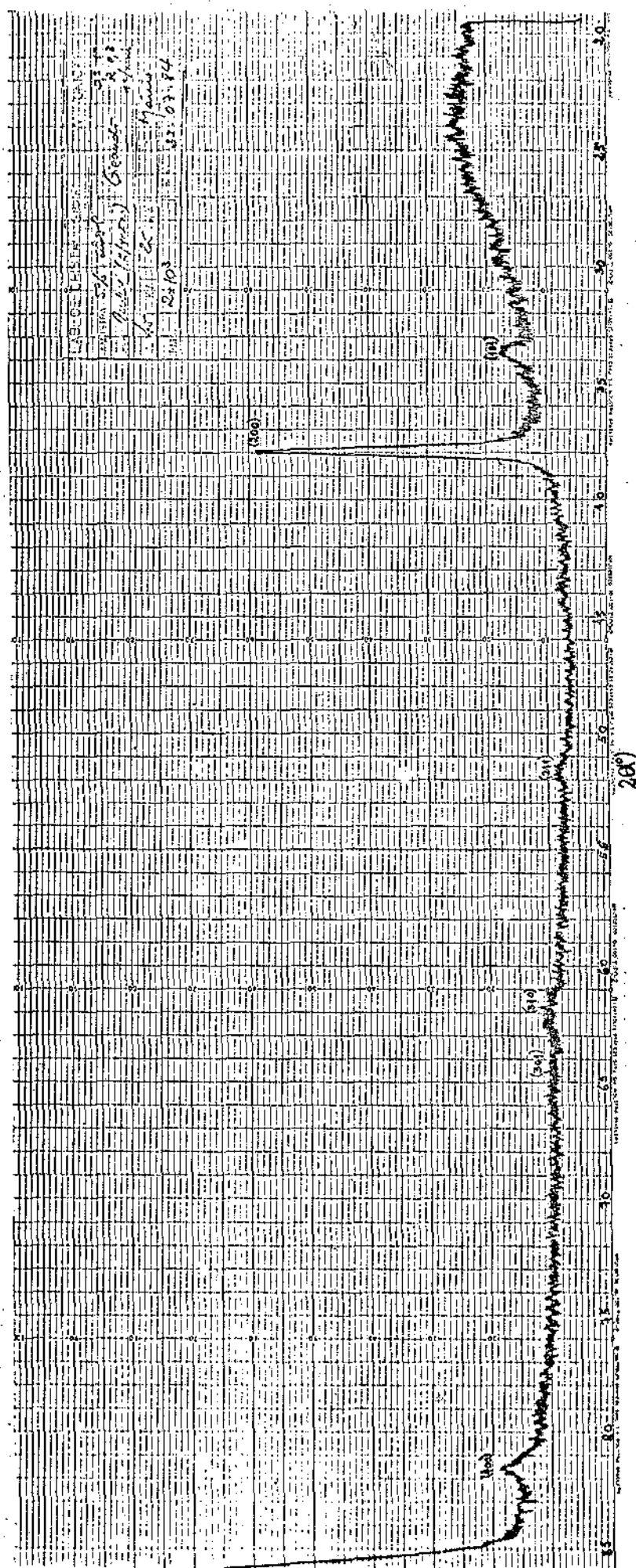


Figura 4.23(d): Diagrama de raios X, amostra girando,  $T_s = 280$  °C,  
 5 at.% F:Sn em solução.

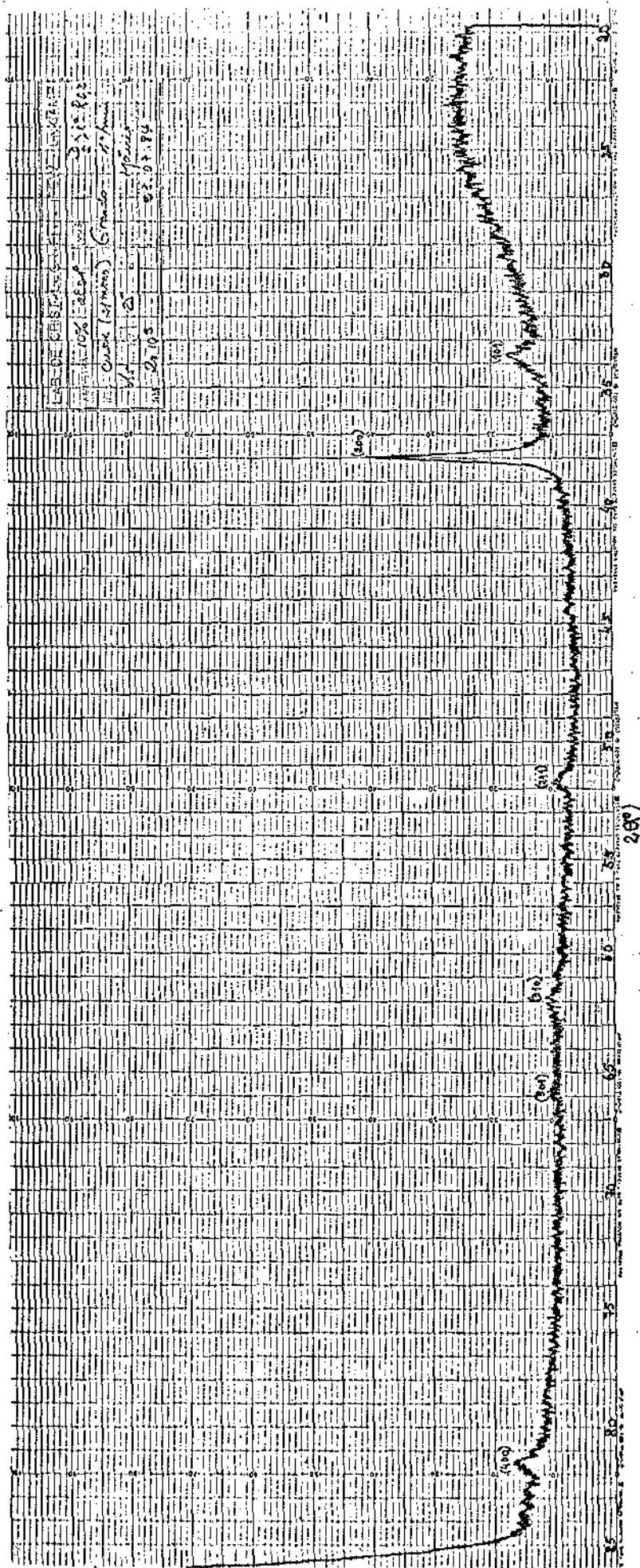


Figura 4.23(e): Diagrama de raios X, amostra girando,  $T_s = 280$  °C, 10 at.% F:Sn em solução.

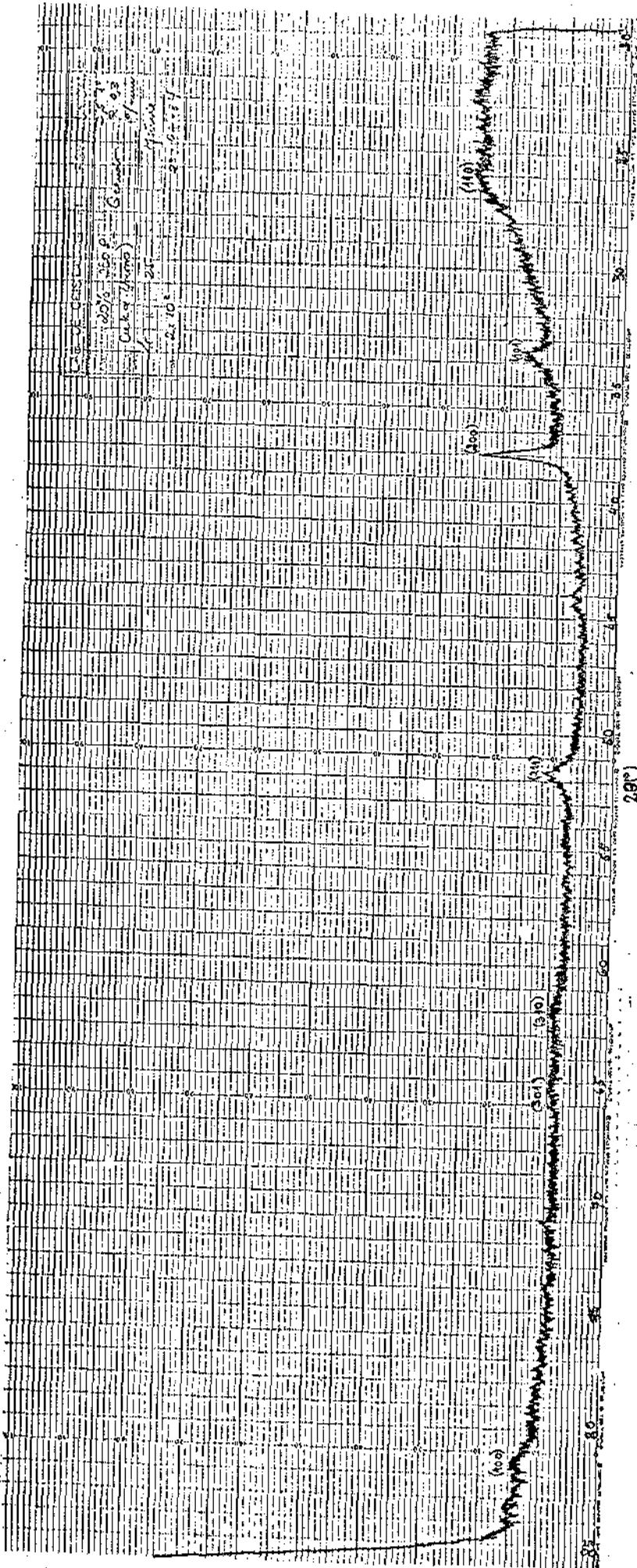


Figura 4.23(f): Diagrama de raios X, amostra girando,  $T_s = 280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  
20 at.% F:Sn em solução.

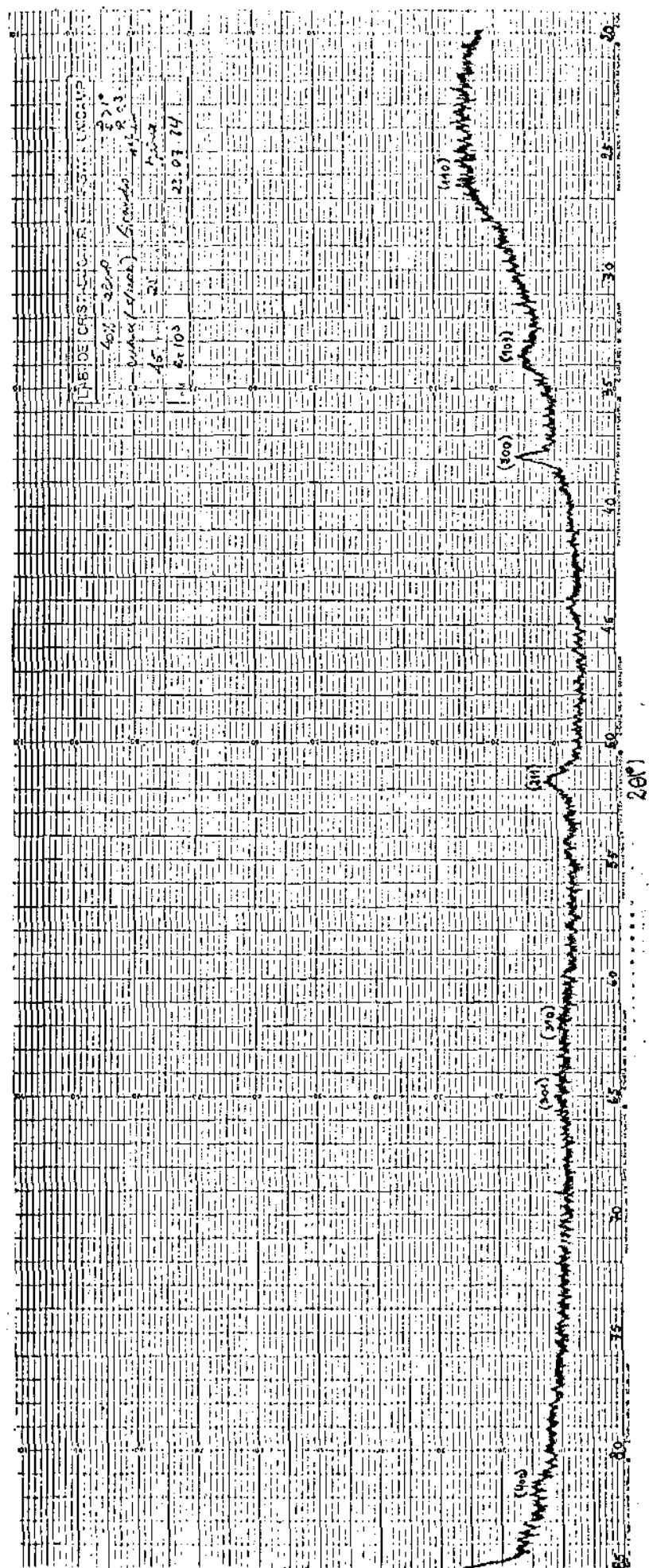


Figura 4.23(g): Diagrama de raios X, amostra girando,  $T_s = 280$  °C, 40 at.% F:Sn em solução.

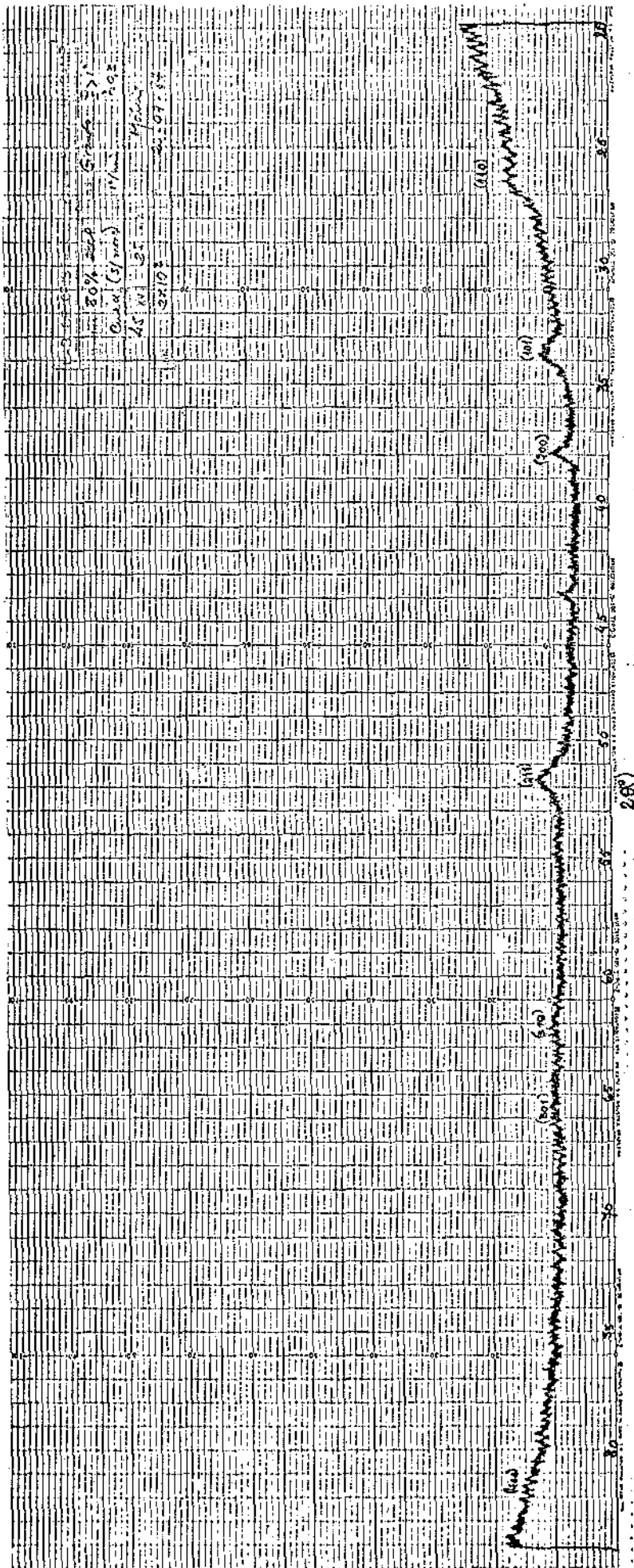
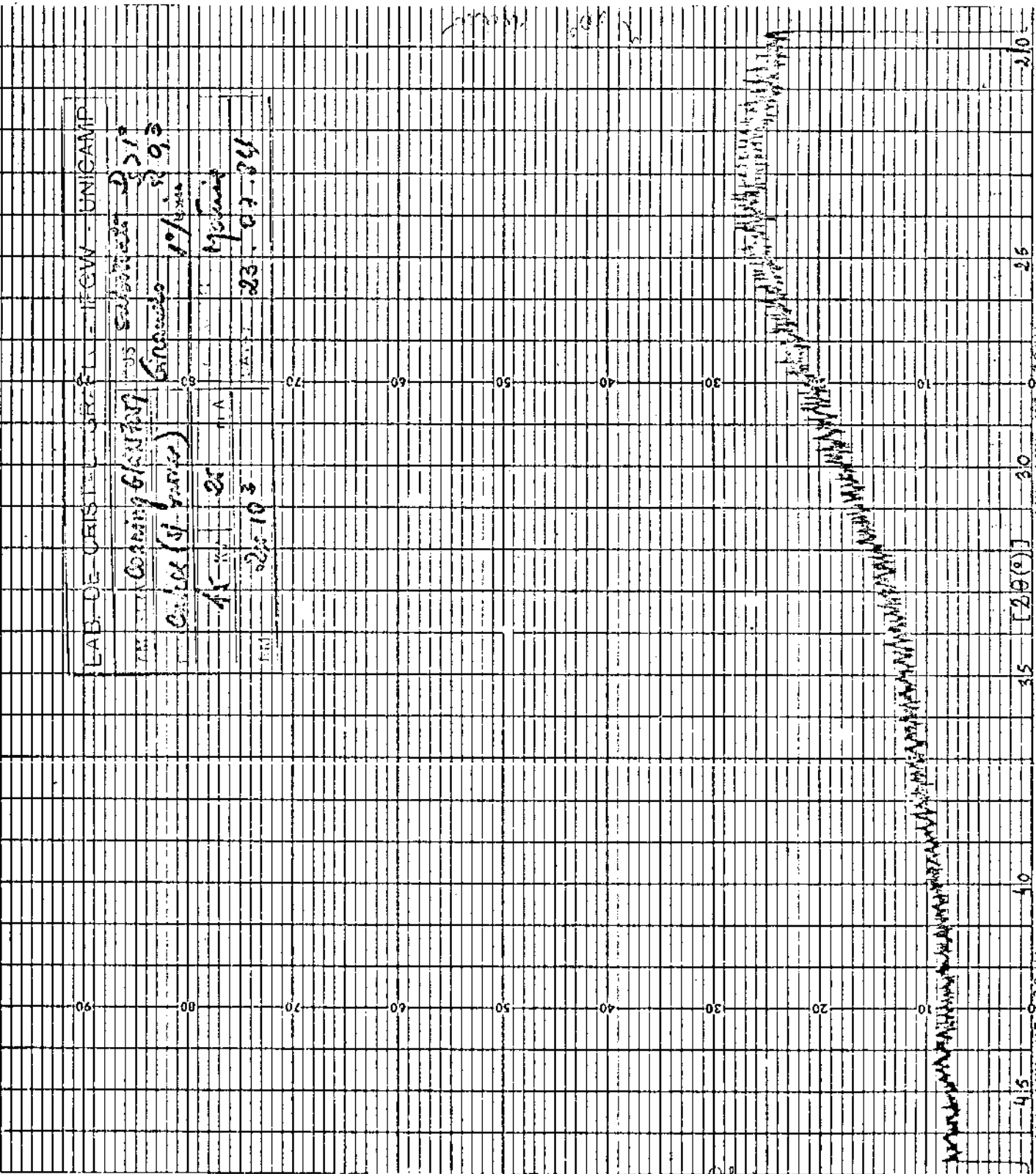


Figura 4.23(h): Diagrama de raios X, amostra girando,  $T_s = 280$  9C,  
80 at.% F:Sn em solução.

Figura 4.24: Diagrama de raios X, amostra girando, substrato de vidro Corning 7059.





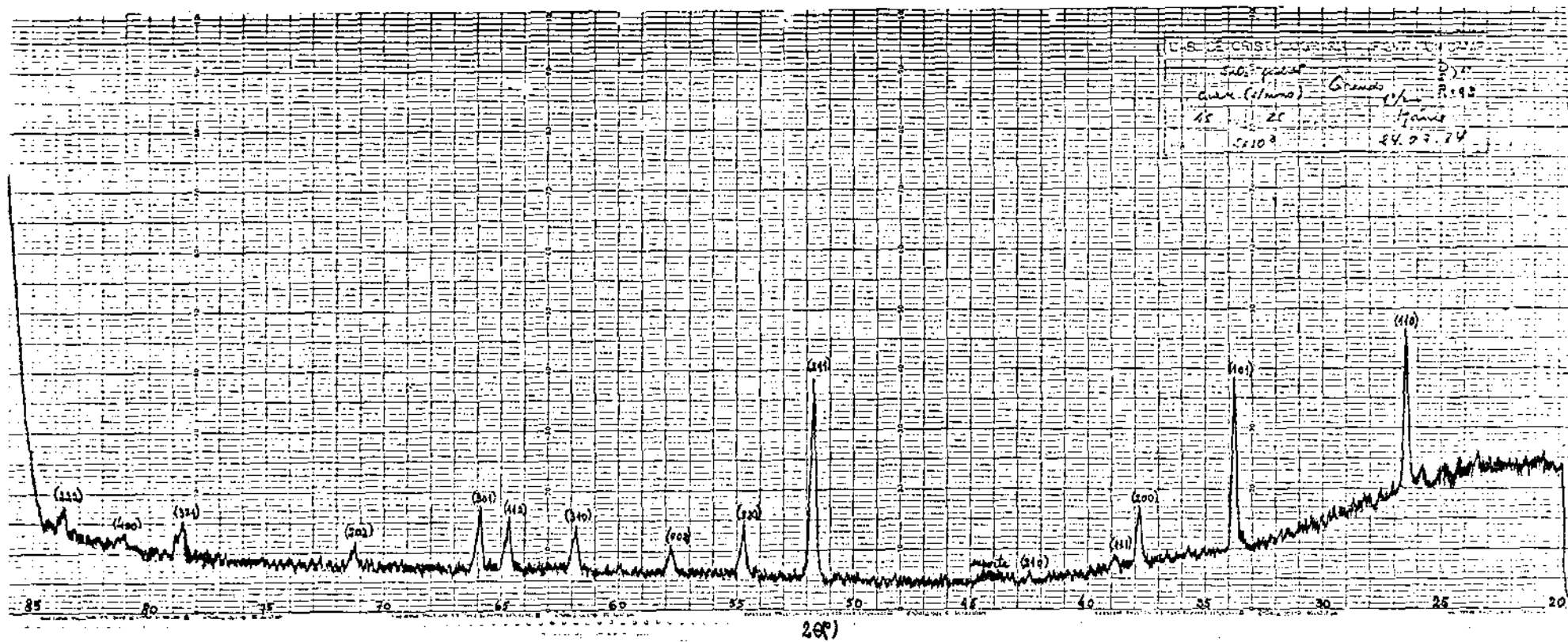


Figura 4.25: Diagrama de raios X, amostra girando, p̄o padr̄o de SnO<sub>2</sub> sobre substrato de vidro.

que fornece  $(\frac{\mu}{\rho})_{\text{SnO}_2} = 204,08 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . Como a densidade do  $\text{SnO}_2$  é  $6,95 \text{ g cm}^{-3}$  (77) temos  $\mu_{\text{SnO}_2} (\text{CuK}\alpha) = 1418 \text{ cm}^{-1}$ . Na Tabela 4.22 apresentamos os diferentes ângulos ( $\theta$ ) correspondentes às reflexões hkl do  $\text{SnO}_2$  e os respectivos valores de f.

Tabela 4.22

Penetração do feixe de raios X nas amostras de  $\text{SnO}_2$

$\theta$ ( $^\circ$ )	(hkl)	f ( $\mu\text{m}$ )
13,31	(110)	5,19
16,95	(101)	6,58
18,99	(200)	7,34
25,90	(211)	9,85
30,98	(310)	11,6
33,02	(301)	12,3
39,35	(321)	14,3
40,63	(400)	14,7

Dos cálculos de f verificamos que seus valores para diferentes ângulos  $\theta$  é sempre superior à espessura de nossos filmes ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), donde concluímos que o feixe de raios X deve atingir o substrato.

Finalmente, apresentaremos os resultados obtidos das medidas de difração de raios X com varredura por passos de algumas das amostras da série B. Infelizmente, parte de nossa amostra crescida sem dopante foi danificada e portanto as intensidades das reflexões desta amostra encontram-se menores.

Apresentaremos inicialmente o diagrama do  $\text{SnO}_2$  padrão (Figura 4.26) utilizada nos cálculos da desconvolução dos perfis obtidos, como mostraremos mais adiante. Esta amostra na

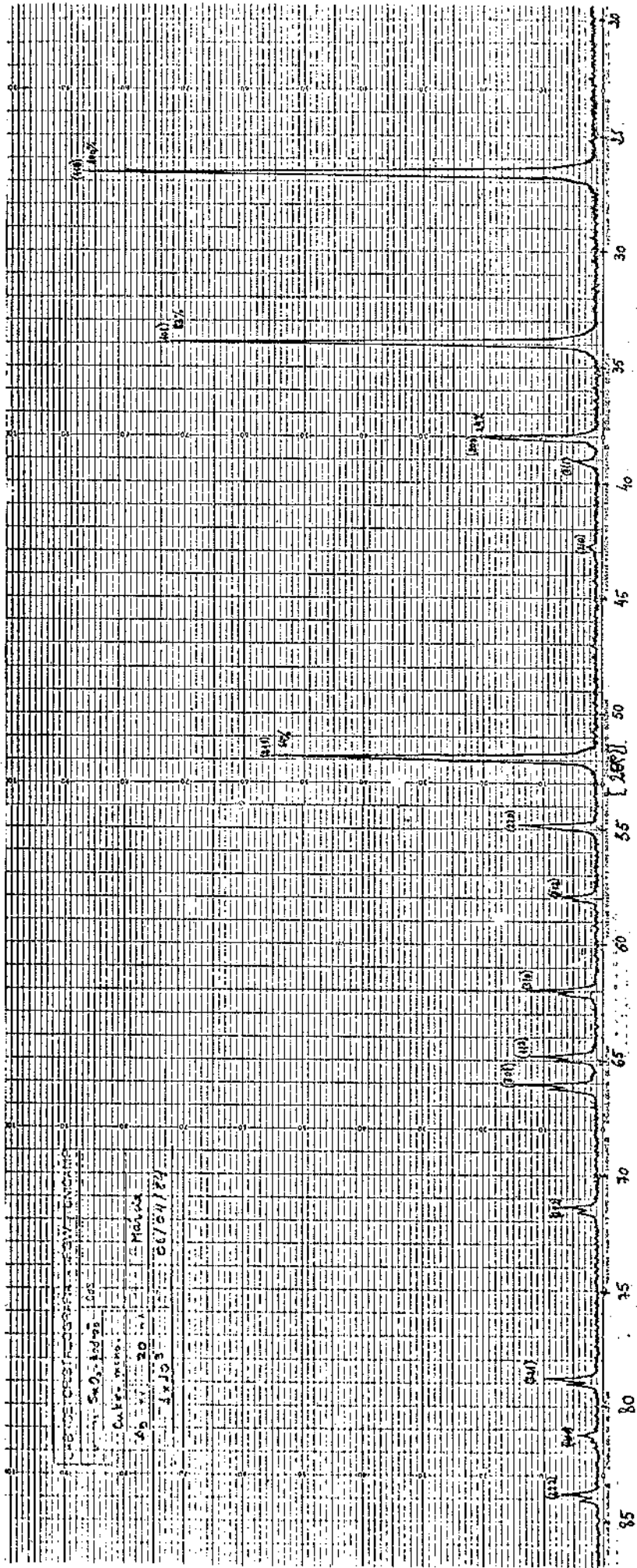


Figura 4.26: Diagrama de raios X da amostra de SnO<sub>2</sub> padrão. Varredura contínua: 19/min. V=40 kV, I=20 mA. Radiação monocromática: Cu K $\alpha$ .

forma de pó sobre vidro com graxa de silicone também foi analisada por difração de raios X com varredura por passos.

Como podemos constatar na Figura 4.26, as intensidades relativas dos picos de difração do  $\text{SnO}_2$  coincidem, com uma pequena margem de erro, com os valores fornecidos pela JCPDS (Apêndice C).

As reflexões analisadas das nossas amostras da série B sem dopar e com 2, 10 e 40 at.% F : Sn, bem como da amostra de  $\text{SnO}_2$  padrão, foram a 110, 101, 200 e 400.

A intensidade da reflexão 110 é muito baixa para as nossas amostras, sendo que para as amostra crescida sem dopante não foi possível distinguir esta reflexão do fundo de radiação-"background". Na Tabela 4.23 apresentamos os valores de  $2\theta$  correspondentes aos máximos de intensidade da reflexão 110, embora tais valores sejam bastante imprecisos. Além disso apresentamos os valores de  $2\theta$  obtidos para as reflexões 101, 200 e 400.

Tabela 4.23

Medidas dos ângulos  $2\theta$  associados as reflexões 110, 101, 200 e 400 por difração de raios X com varredura por passos

Amostra	$2\theta^{\circ}_{(110)}$	$2\theta^{\circ}_{(101)}$	$2\theta^{\circ}_{(200)}$	$2\theta^{\circ}_{(400)}^*$
$\text{SnO}_2$ padrão	26,51	33,81	37,93	81,23
Sem dopar	-	34,19	38,20	81,73
2 at.% F : Sn	26,60	33,97	38,16	81,68
10 at.% F : Sn	26,51	34,00	38,14	81,67
40 at.% F : sn	26,53	33,96	38,11	81,62

(\*) 40 segundos de contagem por passo

Para verificar se realmente havia uma tendência do ângulo correspondente à reflexão 200 ser menor para as amostras dopadas, utilizamos um padrão de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , "corundum", para determinar com exatidão os ângulos correspondentes às reflexões de Bragg de nossos filmes. A alumina possui reflexões cujos valores correspondentes às distâncias interplanares são próximos às reflexões de interesse do  $\text{SnO}_2$  (Tabela 4.24)

Tabela 4.24

Comaparação entre as distâncias interplanares de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^{(92)}$				$\text{SnO}_2^{(92)}$			
$d(\text{Å})$	$I/I_1$	(hkl)	$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$	$I/I_1$	(hkl)	$2\theta^\circ$
3,479	75	(012)	25,58	3,35	100	(110)	26,59
2,552	90	(104)	35,13	2,644	80	(101)	33,87
2,379	40	(110)	37,78	2,369	25	(200)	37,95
1,740	45	(024)	52,55	1,765	65	(211)	51,75
1,1898	8	(220)	80,69	1,184	4	(400)	81,17

Os ângulos medidos para as reflexões da alumina bem como a variação obtida  $2(\theta_M - \theta)^\circ$  estão na Tabela 4.25.

Tabela 4.25

Ângulos de Bragg medidos ( $2\theta_M$ ) e a variação com o valor tabelado da amostra de referência  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(hkl)	$2\theta_M^\circ$	$\hat{2}(\theta_M - \theta)^\circ$
(012)	25,54	+ 0,04
(104)	35,13	0,00
(110)	37,75	+ 0,03
(024)	52,56	- 0,01
(220)	80,70	- 0,01

A medida de  $2\theta_M$  foi feita tomando o valor do ângulo que corresponde à metade da corda que liga os valores de intensidade a 4/5 do valor de máxima intensidade<sup>(69)</sup>. Fazendo então, uma pequena variação angular em torno do pico (200) do  $\text{SnO}_2$ , medimos a 4/5 da intensidade máxima, os valores do ângulo  $2\theta_{(200)}$  para todas as nossas amostras da série B. Embora com maior imprecisão também determinamos os valores de  $2\theta$  associados a reflexão 101 do  $\text{SnO}_2$  para todos os filmes da série B. Os resultados já corrigidos pelos valores  $2(\theta_M - \theta)^\circ$  vêm apresentados na Tabela 4.26.

Tabela 4.26

Ângulo das reflexões de Bragg 101 e 200 para os filmes da série B

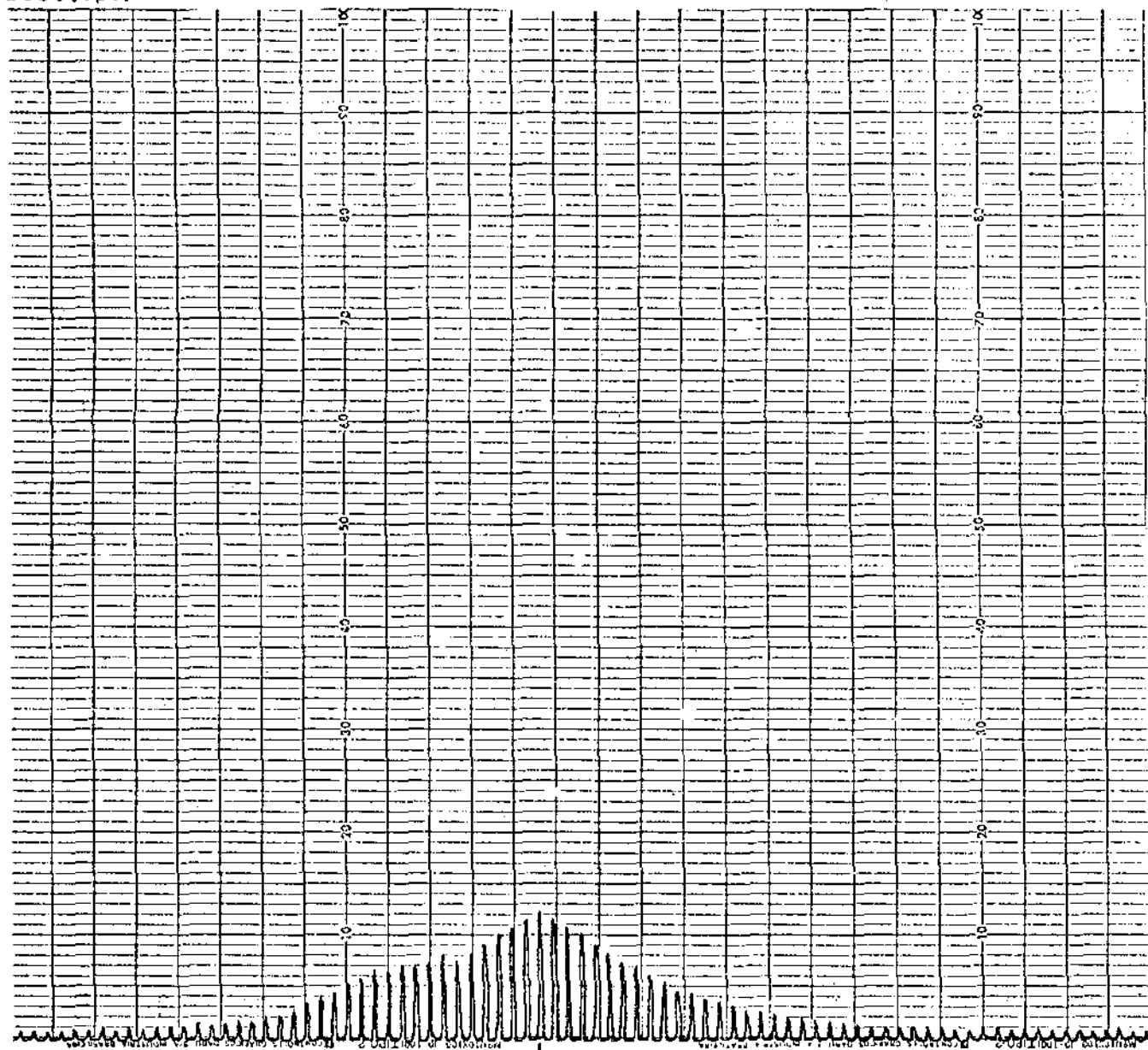
Amostra	$2\theta^\circ_{(101)}$	$2\theta^\circ_{(200)}$
$\text{SnO}_2$ padrão	33,81	37,95
Sem dopar	34,19	38,19
1 at.% F : Sn	34,10	38,11
2 at.% F : Sn	33,98	38,15
5 at.% F : Sn	33,97	38,15
10 at.% F : Sn	34,01	38,17
20 at.% F : Sn	33,99	38,19
40 at.% F : Sn	34,00	38,11*
80 at.% F : Sn	34,02	38,13*

(\*) Valores imprecisos

Comparando as Tabelas 4.23 e 4.26, vemos que a exceção da amostra com 10 at.% F : Sn em solução cuja diferença angular medida foi  $0,03^\circ$ , os resultados para as outras amostras (padrão de  $\text{SnO}_2$ , sem dopar 2 e 40 at.% F : Sn) são compa-

Figura 4.27: Diagrama de raios X com varredura por passos da amostra de  $\text{SnO}_2$  padrão. Reflexão 200 .

2000(cps)



37,97

200°

Figura 4.28: Diagrama de raios X com varredura por passos da amostra da série B , sem dopante.  
Reflexão 200 .

2000(cps)

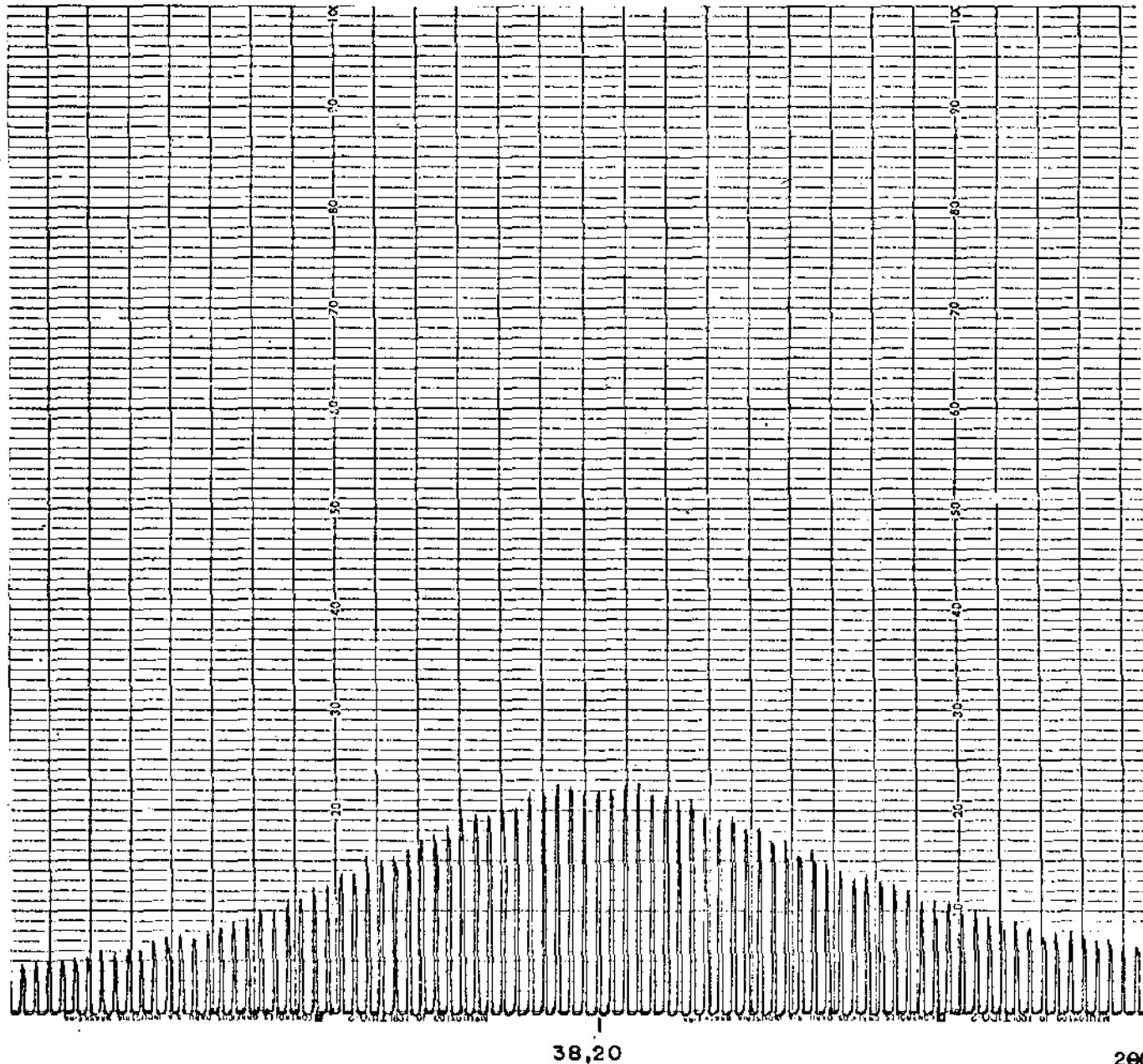




Figura 4.29: Diagrama de raios X com varredura por passos da amostra da série B , 2 at.% F:Sn em solução. Reflexão 200 .

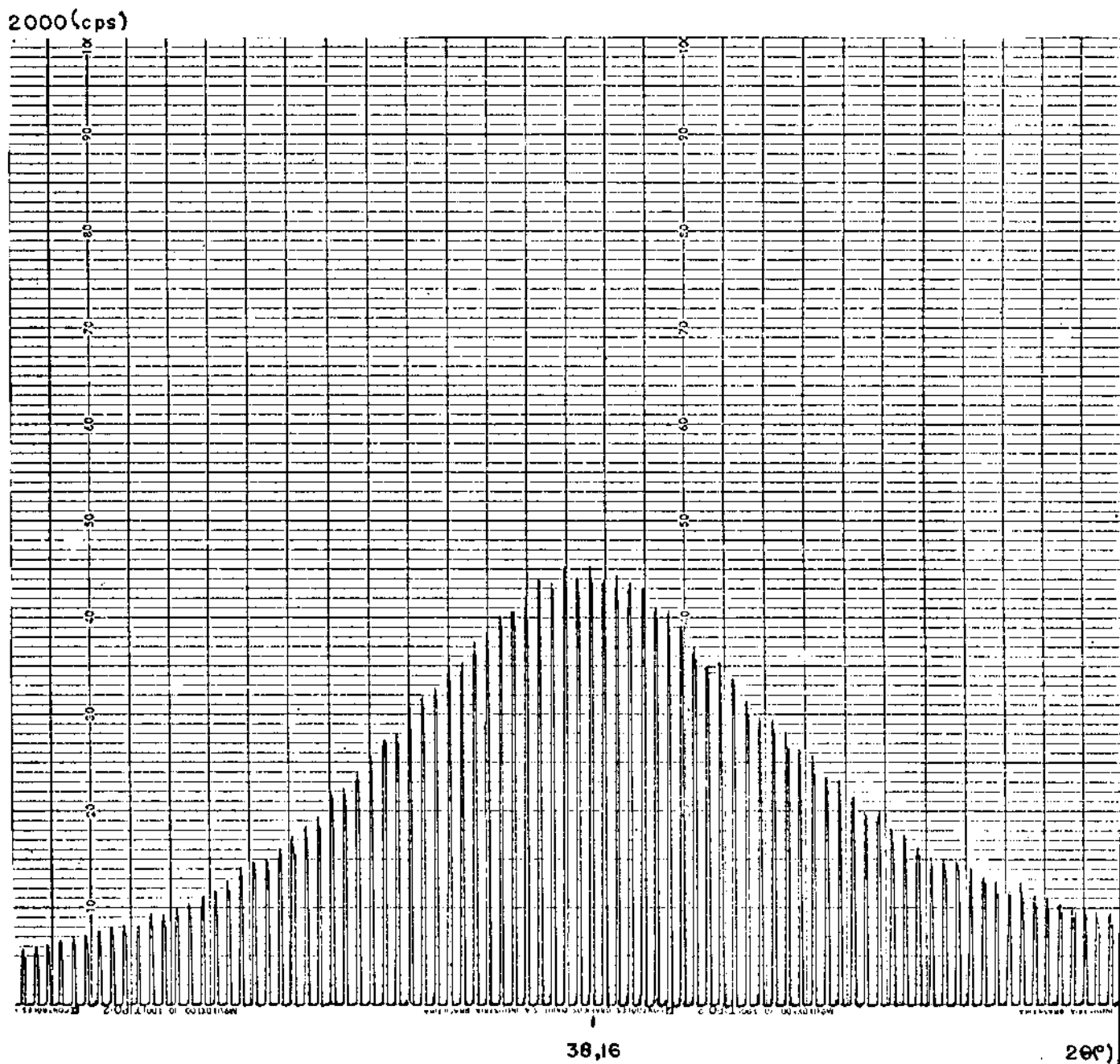


Figura 4.30: Diagrama de raios X com varredura por passos da amostra da série B , 10 at.% F:Sn em solução. Reflexão 200 .

2000(cps)

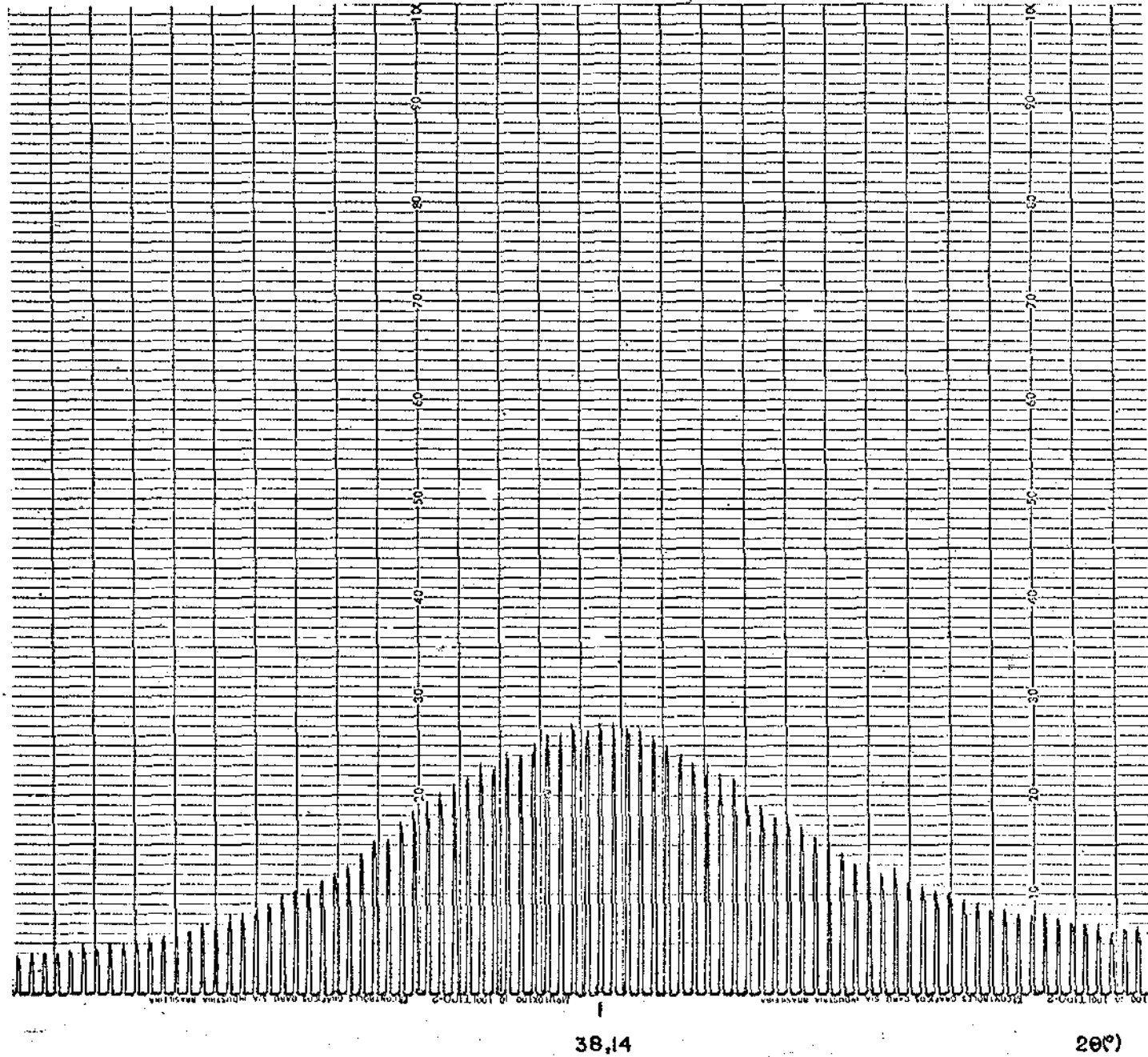
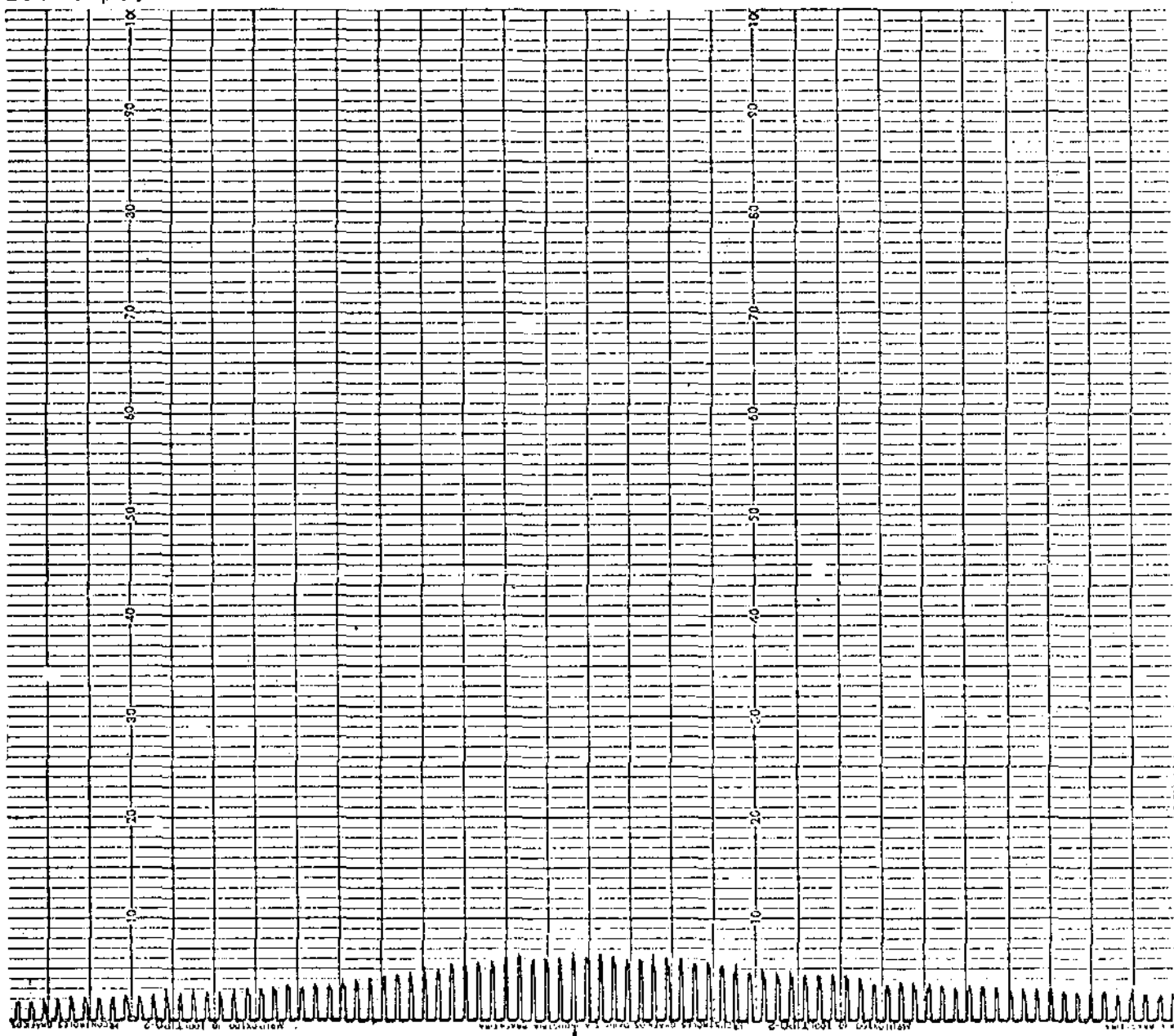


Figura 4.31: Diagrama de raios X com varredura por passos da amostra da série B , 40 at.% F:Sn em solução. Reflexão 200 .

2000(cps)



38,11

2θ(°)

tíveis. Podemos verificar que os ângulos correspondentes às reflexões 101 e 200 são superiores àqueles da amostra de  $\text{SnO}_2$  padrão. Além disso, a introdução do dopante faz inicialmente diminuir o valor de  $2\theta_{(200)}$ , o qual aumenta à medida que cresce a concentração de flúor em solução até atingir o valor obtido para a amostra sem dopante. Este mesmo tipo de comportamento da reflexão 200 foi observado nas amostras da série A crescidas com  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , valor mais próximo de  $280^\circ\text{C}$ , temperatura de substrato das amostras da série B. Na Tabela 4.27 apresentamos estes resultados.

Tabela 4.27

Ângulo de Bragg da reflexão 200 do  $\text{SnO}_2$  das amostras da série A com  $T_s = 300^\circ\text{C}$ .

Amostra	$2\theta (^\circ)$
sem dopar	38,10
1 at.% F : Sn	38,03
10 at.% F : Sn	38,08
40 at.% F : Sn	38,10

Finalmente, apresentaremos os diagramas de raios X das medidas com varredura por passos das reflexões 200 da amostra de  $\text{SnO}_2$  padrão e das amostras da série B crescidas sem dopante e com 2, 10 e 40 at.% F : Sn em solução. Nas Figuras 4.27 a 4.31 estão os resultados na ordem acima citada.

#### 4.8 - Fator de Mérito

Para todas as aplicações dos condutores transparentes

tes é comum a necessidade de se otimizar os parâmetros elétricos e óticos dos filmes. Dependendo do tipo de dispositivo no qual é utilizado um eletrodo transparente, a transmitância ótica e a condutividade elétrica devem exceder determinados valores mínimos. Idealmente, ambos os parâmetros devem ser os maiores possíveis. Entretanto, a inter-relação entre eles, exclui, na maioria dos casos, a aquisição simultânea de máxima transmitância ( $T$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ )<sup>(93)</sup>. As propriedades óticas e elétricas de um condutor transparente são melhor caracterizadas pela resistência de folha ( $R_s$ ) e transmitância ótica ( $T$ ). A resistência da folha é definida como  $R_s = 1/\sigma t$ , onde  $t$  é a espessura do filme. A transmitância é dada pela razão da radiação  $I_o$  que entra no filme por um lado, e a radiação que sai da amostra pelo lado oposto, de tal forma que  $T = I/I_o = \exp(-\alpha t)$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção ótica medido em  $\text{cm}^{-1}$ . HAACKE<sup>(93)</sup> define um fator de mérito ( $\phi_{TC}$ ) para materiais transparentes e condutores dada por

$$\phi_{TC} = \frac{T10}{R_s} = \sigma t \exp(-10 \alpha t) \quad (4.37)$$

o qual é comumente utilizado na literatura. Neste caso, o fator de mérito é função da espessura do filme.  $\phi_{TC}$  atinge um valor máximo para  $t_{\text{máx}}$  dado por:

$$\frac{\partial \phi_{TC}}{\partial t} = \sigma \exp(-10 \alpha t) - \sigma t 10\alpha \exp(-10 \alpha t) = 0 \quad (4.38)$$

donde

$$t_{\text{máx}} = \frac{1}{10\alpha} \quad (4.39)$$

Nossas melhores amostras do ponto de vista da

transmitância ótica e condutividade foram aquelas crescidas com  $300^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 350^{\circ}\text{C}$ . Os melhores resultados para  $\phi_{TC}$  obtidos tomando a transmitância em  $\lambda = 0,9 \mu\text{m}$  oscilam entre os valores de  $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  e  $3 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ , para as amostras crescidas com 1 e 2 at.% F: Sn em solução. Na Tabela 4.28 apresentamos os cálculos de  $\phi_{TC}$ .

Tabela 4.28

Cálculo de  $\phi_{TC}$  ( $\lambda = 0,9 \mu\text{m}$ ) de nossas melhores amostras

$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	350	350	300	300	280	280
at.% F: Sn	1	2	1	2	1	2
$\phi_{TC}$ ( $10^{-3} \Omega^{-1}$ )	1,4	2,7	1,6	1,1	2,6	1,4

Entretanto, ao calcularmos a espessura que corresponderia ao máximo valor de  $\phi_{TC}$  (equação 4.39) para os valores do coeficiente de extinção ( $k$ ) obtidos para estas mesmas amostras (tabelas 4.1(b), 4.1(c), 4.4(b), 4.4(c), 4.5(b), 4.5(c)) obtemos  $0,36 \mu\text{m} \lesssim t_{\text{máx}} \lesssim 0,72 \mu\text{m}$ . Utilizamos para obter este limite valores de  $k$  entre  $1 \times 10^{-2}$  e  $2,0 \times 10^{-2}$ , sabendo que  $\alpha$  está relacionado com  $k$  pela expressão  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ . Nas mesmas tabelas citadas acima verificamos que a espessura de nossos filmes é superior a  $0,72 \mu\text{m}$ , o que sugere a obtenção de filmes menos espessos, talvez mais dopados, com ganho na condutividade elétrica e no valor da transmitância ótica. A literatura cita valores de  $\phi_{TC}$  para filmes de  $\text{SnO}_2$ : F tão grandes quanto  $26 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  (37 at.% F: Sn e  $t = 0,53 \mu\text{m}$ )<sup>(53)</sup> e  $10,3 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  (65 at.% F: Sn e  $0,45 \mu\text{m} \leq t \leq 0,60 \mu\text{m}$ )<sup>(59)</sup>, este último considera os efeitos do substrato.

## CAPÍTULO 5

## ESTUDO TEÓRICO DAS INTENSIDADES DIFRATADAS

5.1 - Introdução

No espaço de dois anos após a descoberta da difração de raios X Darwin produziu muitos artigos nos quais era discutida a intensidade da difração para um cristal perfeito. O fenômeno era tratado como um problema de difração de Fraunhofer em três dimensões e ficou conhecida como teoria cinemática da difração de raios X. Através desta teoria o espalhamento devido a cada volume elementar do cristal era considerado independente do espalhamento provocado pelos outros volumes elementares, passando pelo cristal sem sofrer um espalhamento adicional. Este tratamento forneceu as direções dos feixes difratados, e frequentemente, suas intensidades com a precisão necessária a muitos propósitos. Entretanto os feixes espalhados dentro do cristal podem sofrer novo espalhamento, se combinado com o feixe primário ou com qualquer outro feixe. Darwin logo percebeu que isto poderia ocorrer e introduziu o espalhamento múltiplo em sua teoria.

Ewald também tratou independentemente o mesmo problema com uma grande abrangência. Sua teoria, chamada de teoria dinâmica, leva em consideração todas as possíveis interações entre as ondas dentro do cristal. Os feixes incidente e difratado são coerentemente acoplados dentro do cristal, trocando energia constantemente. Assim, a teoria dinâmica considera o campo eletromagnético total dentro do cristal. Para cris

tais na forma de pó finamente disperso a mesma expressão para a intensidade é obtida com ambas as teorias. Entretanto, quando se trata da difração que ocorre em cristais grandes e perfeitos, a teoria dinâmica deve ser considerada.

O fenômeno de difração de raios X por cristais resulta de um processo no qual os raios são espalhados pelos elétrons dos átomos que constituem o cristal, sem mudança no comprimento de onda (espalhamento coerente). O feixe difratado é produzido quando certas condições geométricas são satisfeitas, as quais podem ser expressas de duas maneiras: a lei de Bragg e as equações de Laue<sup>(94)</sup>. O diagrama de difração de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos efeitos de difração, é uma característica fundamental da substância servindo não somente para identificá-la rapidamente, mas também para uma completa elucidação de sua estrutura. A análise dos máximos de difração leva imediatamente ao conhecimento do tamanho, forma e orientação da cela unitária. Para localizar as posições dos átomos dentro da cela unitária, as intensidades devem ser medidas e analisadas. A mais importante relação entre as posições dos átomos e as intensidades difratadas é dada pela equação do "fator de estrutura".

## 5.2 - Cálculo das Intensidades Difratadas

As fórmulas com as quais se calculam as intensidades difratadas se compõem de diferentes fatores, os quais dependem do método de difração utilizado. Estes são conhecidos como: o fator de polarização, o fator de Lorentz, o fator de temperatura, o fator de multiplicidade, o fator de absorção e o fator de estrutura, o qual depende do fator de espalhamento atômico<sup>(69)</sup>.



Como na expressão das intensidades difratadas é o fator de estrutura que carrega a informação sobre as posições dos átomos na rede, faremos a seguir uma breve descrição deste fator.

### 5.2.1 - O Fator de Estrutura

Somente um número insignificante de substâncias cristalinas conhecidas se constitui de um único tipo de átomo localizado numa rede espacial simples. A outra parte de cristais reais contém mais que um tipo de átomo e/ou têm grupos de átomos, como moléculas ou íons complexos, que se repetem periodicamente numa rede de pontos. Este grupo de átomos, que se constitui na unidade de repetição, constroem através das translações da rede e outras operações de simetria a estrutura cristalina.

Os efeitos da unidade de repetição e do arranjo atômico sobre a intensidade difratada por um plano  $(hkl)^{**}$  são considerados através do fator de estrutura  $F(hkl)$ , que entra na expressão da intensidade como  $|F(hkl)|^2$ . A expressão geral para  $F(hkl)$  é :

$$F(hkl) = \sum_N (f_N, \phi_N) \quad (5.1)$$

onde  $f_N$  é o fator de espalhamento atômico do N-ésimo tipo de átomo da célula e  $\phi_N$  o seu fator de fase com respeito a uma origem pre-determinada. Podemos escrevê-lo também como:

---

(\*\*)  $(hkl)$  são os índices de Miller <sup>(69)</sup>.

$$F(hkl) = \sum_N f_N e^{i\phi_N} \quad (5.2)$$

ou ainda,

$$F(hkl) = \sum_N f_N e^{2\pi i(hx_N + ky_N + lz_N)} \quad (5.3)$$

onde  $x_N$ ,  $y_N$  e  $z_N$  são as coordenadas do N-ésimo átomo da cela na forma de frações das dimensões da cela unitária. Em geral, o fator de temperatura é introduzido na equação (5.3) na forma  $e^{-B_N(\sin^2\theta)/\lambda^2}$  para cada termo de somatória<sup>(95)</sup>, onde  $B_N$  é o fator de Debye-Waller.

Finalmente, para o caso específico das medidas de raios X por nós efetuadas no difratômetro de pó a expressão para a intensidade é da forma :

$$I(hkl) = M|F(hkl)|^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_0 \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_0} \right) \left( \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) A(\theta) \quad (5.4)$$

onde M é o fator de multiplicidade, o primeiro termo entre parênteses é o fator de polarização, o segundo termo entre parênteses é o fator de Lorentz e  $A(\theta)$  é o fator de absorção.

Mais especificamente quando se utiliza um monocromador de LiF, com reflexão 200, temos  $\cos^2 2\theta_0 = 0,5$ .

Na expressão (5.4)  $|F(hkl)|^2$  é da forma

$$|F(hkl)|^2 = \left| \sum_N f_N e^{-B_N \sin^2 \theta / \lambda^2} e^{2\pi i(hx_N + ky_N + lz_N)} \right|^2 \quad (5.5)$$

### 5.3 - Cálculo dos Fatores de Estrutura do SnO<sub>2</sub> : F

A "cassiterita" SnO<sub>2</sub>, possui a estrutura mais co

mum com coordenação octaédrica. Possuem este tipo de estrutura um grande número de dióxidos de metais quadrivalentes e fluoros metálicos que, em particular, têm pequenos íons divalentes. Um material muito conhecido que possui esta mesma estrutura é o rutilo:  $\text{TiO}_2$ . Nas Figuras 5.1(a) e (b) temos dois tipos de arranjo mostrando a configuração atômica do  $\text{SnO}_2$ <sup>(96)</sup>.

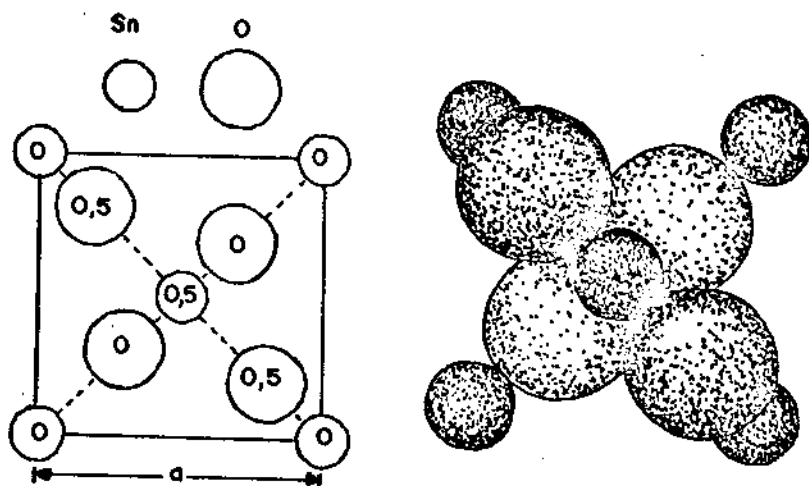


Figura 5.1(a) - esquerda : Arranjo atômico da cela unitária do  $\text{SnO}_2$  projetada sobre o plano xy. Os círculos pequenos representam os átomos de Sn e os grandes, os átomos de O<sup>(96)</sup>.

Figura 5.1(b) - direita : Desenho mostrando como os átomos do  $\text{SnO}_2$  se empacotam, considerando seus raios iônicos. As esferas menores representam os átomos de Sn e as maiores o O<sup>(96)</sup>.

A simetria é tetragonal e com cela unitária contendo duas moléculas. Os átomos se encontram nas seguintes posições especiais do grupo de simetria  $D_{4h}^{14}$  ( $P4_2/mnm$ )<sup>(97)</sup>:

Sn (2 átomos)  $(0,0,0)$  e  $(1/2, 1/2, 1/2)$

O (4 átomos)  $\pm (u,u,0)$  e  $\pm (u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$

Os cristais com este tipo de estrutura têm prati-

camente a mesma razão ( $c_0/a_0$ ) e o parâmetro  $u$  não difere muito de 0,30. Para o caso particular do  $\text{SnO}_2$   $a_0 = 4,3727 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3,186383$  ( $20 - 23^\circ\text{C}$ ) e  $u = 0,307$ . Os seis átomos de oxigênio ao redor de cada átomo de Sn são de dois tipos e o octaedro formado não é exatamente regular, quatro deles estão a uma distância um pouco diferente dos outros dois. Em geral, a separação Sn-O observada não difere mais que  $0,10 \text{ \AA}$  e concorda bem com as somas dos raios iônicos ( $r_{\text{Sn}} = 0,67 \text{ \AA}$  e  $r_{\text{O}} = 1,36 \text{ \AA}$ )<sup>(50)</sup>. Na Figura 5.2 podemos observar que cada átomo de Sn possui 6 vizinhos mais próximos de O e cada átomo de O possui 3 vizinhos mais próximos de Sn. Ou seja, coordenação 6 : 3.

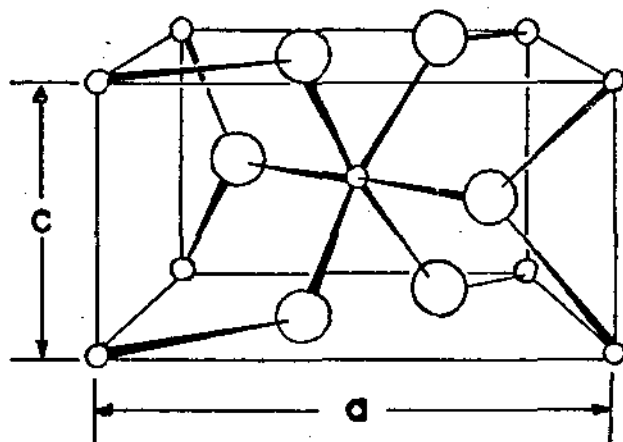


Figura 5.2 : Cella unitária do  $\text{SnO}_2$ . Átomos pequenos : Sn e átomos grandes : O<sup>(7)</sup>.

Tendo em vista esta configuração atômica podemos calcular o fator de estrutura correspondente a uma célula unitária do  $\text{SnO}_2$  com base na equação (5.5).

$$\begin{aligned}
 F(hkl)_{\text{SnO}_2} = & f_{\text{Sn}} e^{-B_{\text{Sn}} \sin^2 \theta / \lambda^2} [1 + e^{\pi i (h+k+1)}] + \\
 & + f_{\text{O}} e^{-B_{\text{O}} \sin^2 \theta / \lambda^2} [e^{2\pi i u (h+k)} + e^{-2\pi i u (h+k)}] + \\
 & + f_{\text{O}} e^{-B_{\text{O}} \sin^2 \theta / \lambda^2} \left( e^{2\pi i [h(u + \frac{1}{2}) + k(\frac{1}{2} - u) + \frac{1}{2}]} + \right. \\
 & \left. + e^{-2\pi i [h(u + \frac{1}{2}) + k(\frac{1}{2} - u) + \frac{1}{2}]} \right) \quad (5.6)
 \end{aligned}$$

Lembrando que  $(e^{ix} + e^{-ix})/2 = \cos x$ , temos

$$\begin{aligned}
 F(hkl)_{\text{SnO}_2} = & f_{\text{Sn}} e^{-B_{\text{Sn}} \sin^2 \theta / \lambda^2} [1 + \cos \pi (h+k+1)] + \\
 & + 2f_{\text{O}} e^{-B_{\text{O}} \sin^2 \theta / \lambda^2} [\cos 2\pi u (h+k) + \cos \pi (h+k+1) \cos 2\pi u (h-k)] \quad (5.7)
 \end{aligned}$$

Considerando agora, a presença de átomos de F, podemos supor que tais átomos tanto podem ocupar as posições substitucionais de átomos de oxigênio, como também podem ocupar sítios intersticiais. Para a estrutura do  $\text{SnO}_2$ , as posições intersticiais na cela unitária são<sup>(97)</sup>:

$$\begin{aligned}
 I_1 : & (0, 1/2, 1/2) && \text{intersticiais de face} \\
 I_2 : & (1/2, 0, 1/2) \\
 I_3 : & (1/2, 0, 0) && \text{intersticiais de aresta} \\
 I_4 : & (0, 1/2, 0)
 \end{aligned}$$

As posições substitucionais de flúor são:

$$S_1 : (u, u, 0)$$

$$S_2 : -(u, u, 0)$$

$$S_3 : (u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$$

$$S_4 : -(u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$$

Entretanto, os fatores de estrutura associados às posições  $I_1$  e  $I_3$  são idênticos. Também o são os fatores de estrutura das posições  $I_2$  e  $I_4$ . Ou seja, a posição  $I_1$  é equivalente à  $I_3$ , e, a posição  $I_2$  é equivalente à posição  $I_4$ . Desta forma possuímos apenas duas posições intersticiais, que podemos escolher como sendo  $I_1$  e  $I_2$ .

Uma forma de escrever a equação do fator de estrutura que permite colocar átomos com diferentes concentrações em posições substitucionais e intersticiais da rede, tal qual se requer para estudar a configuração do  $\text{SnO}_2:F$  é

$$F(hkl) = \sum_j^{\text{cela unitária}} f_j O_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(B_j \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}) \quad (5.8)$$

onde  $f_j$  é o fator de espalhamento atômico do átomo  $j$ ,  $O_j$  é o fator de ocupação do sítio  $(x_j, y_j, z_j)$  para o átomo  $j$  e  $B_j$  é o fator de Debye-Waller<sup>(98)</sup> para o átomo  $j$ . Foi exatamente esta equação que utilizamos para o cálculo dos fatores de estrutura para diferentes configurações de uma cela unitária de  $\text{SnO}_2 : F$ . Utilizamos para isto, uma rotina de computador não publicada (YVON, JEITSHKO e PARTHÉ, 1969) que é uma versão menos sofisticada da rotina "*Lazy Pulverix*" destes mesmos autores<sup>(99)</sup>. Nesta mesma rotina se obtém a intensidade difratada usando a equação (5.9) abaixo

$$I(hkl) = MLP | F(hkl) |^2 \quad (5.9)$$

onde  $M$  é o fator de multiplicidade,  $L$  é o fator de Lorentz e  $P$  o fator de polarização. No Apêndice D apresentamos o programa de computador utilizado. A saída do programa consiste numa lista tabular dos valores de  $(hkl)$ , os ângulos  $\theta$ , os valores das distâncias interplanares  $d$ , a intensidade, o módulo ao quadrado do fator de estrutura, a parte real e imaginária do fator de estrutura, respectivamente,  $A(hkl)$  e  $B(hkl)$ , o ângulo de fase, o fator de multiplicidade e o fator de Lorentz e polarização. Além disso se obtém um diagrama das intensidades relativas versus  $\theta$ . Para executar o programa é necessário fornecer como dados os

três vetores da rede, as condições que limitam as possíveis reflexões, os fatores de espalhamento atômico dos diferentes átomos, as posições dos átomos na cela unitária, o fator de ocupação de cada um deles nestas mesmas posições e finalmente o fator de Debye-Waller de cada átomo. O número máximo de tipos de átomos que podem ser introduzidos no programa é oito. No Apêndice E apresentamos uma saída típica do programa para o caso do  $\text{SnO}_2$  puro, que concorda muito bem com os dados experimentais fornecidos pela JCPDS. É importante salientar que o cálculo da intensidade efetuado pelo programa não considera o fator de absorção, que é constante para o caso de uma amostra plana, suficientemente espessa, medida num difratômetro<sup>(100)</sup>. Além disso, o fator de Lorentz e de polarização, considerando que as medidas foram feitas utilizando um monocromador é da forma

$$LP_{\text{monocromador}} = \frac{1 + \cos^2 2\theta_0 \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (5.10)$$

ou seja, o fator constante  $(1 + \cos^2 2\theta_0)$  que aparece como quo

ciente da expressão do fator de polarização é desprezado. Como o programa fornece as intensidades relativas, estes fatores constantes não afetam os resultados.

Para o caso específico de nossas amostras de  $\text{SnO}_2$  : F estamos interessados em verificar que posições os átomos de flúor devem ocupar na rede do  $\text{SnO}_2$  para que as características fundamentais observadas nos diagramas de raios-X (Capítulo 4 - seção 4.7) possam ser reproduzidas pelo cálculo do fator de estrutura de uma cela de  $\text{SnO}_2$  que contém átomos de F.

Como estamos interessados em verificar os efeitos que a inclusão do dopante provoca sobre cada uma das reflexões  $hkl$ , os termos dependentes de  $\theta$  na equação de intensidade são os mesmos para cada valor específico de  $(hkl)$ . Portanto, o que nos interessa é calcular que modificações apresentam os fatores de estrutura,  $F(hkl)$ , como função da inserção de flúor na rede do  $\text{SnO}_2$ . As relações entre valores  $|F(hkl)|^2$  obtidos experimentalmente das amostras da série B estão no Apêndice J.

Quaisquer posições substitucionais de oxigênio podem ser ocupadas por átomos de flúor, uma vez que o raio iônico do flúor é menor que o raio iônico do oxigênio. Por outro lado, o Cl presente nos filmes como dopante não intencional não pode ocupar posições substitucionais de O porque o raio iônico do cloro é superior ao do oxigênio, e portanto as distâncias entre as posições especiais dos átomos na rede do  $\text{SnO}_2$  é sempre menor que a soma dos raios iônicos Cl - vizinho mais próximo. Para se obter átomos de Cl substitucionais seria necessário dilatar a rede de tal forma que aumentassem os parâmetros de rede. Entretanto como veremos mais adiante, os parâmetros de rede dos nossos filmes de  $\text{SnO}_2$  são sempre inferiores



aos parâmetros de rede do  $\text{SnO}_2$  padrão, o que obviamente descarta a hipótese de se ter Cl substitucional.

Analogamente se introduzirmos átomos de flúor em posições intersticiais da rede do  $\text{SnO}_2$ , que são  $(0, 1/2, 1/2)$  e  $(1/2, 0, 1/2)$ , as considerações sobre os raios iônicos e as distâncias interatômicas não permitem que estes convivam com átomos em posições substitucionais, quer sejam eles F ou O. Na Figura 5.3 mostramos duas projeções no plano  $(xy)$  das posições e distâncias em escala de átomos de F nas posições intersticiais  $I_1, I_2, I_3$  e  $I_4$ .

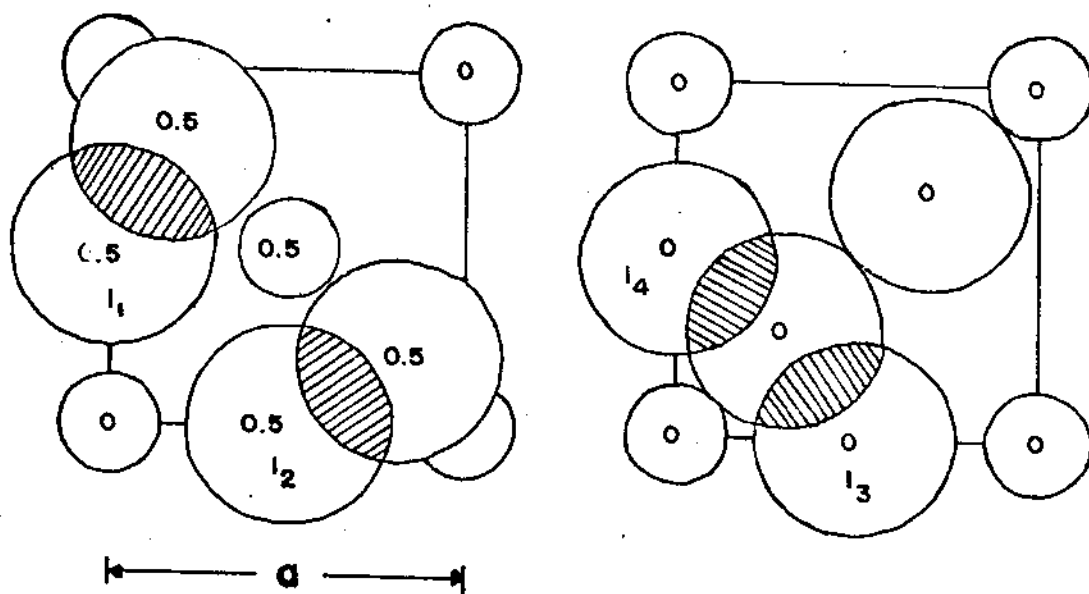


Figura 5.3 - Projeção no plano  $(xy)$  de uma cela de  $\text{SnO}_2$  com F intersticial.

Desta forma para se ter átomos de flúor em posições intersticiais é necessário ter uma estrutura do tipo descrito na Figura 5.4.

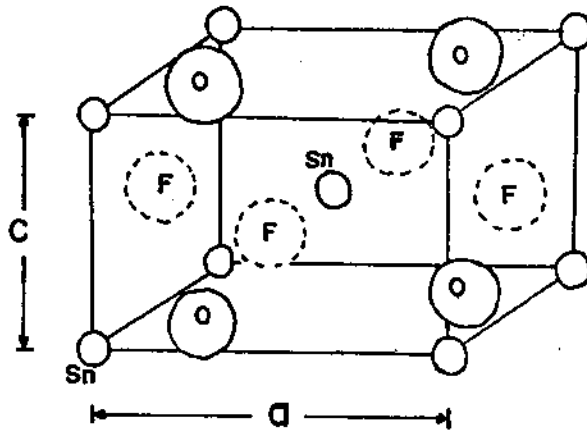


Figura 5.4 - Estrutura de uma cela contendo átomos de flúor intersticiais.

Acreditamos, entretanto, que a configuração descrita na Figura 5.4 tem pouca probabilidade de ocorrer.

Cálculamos no computador o módulo ao quadrado dos fatores de estrutura ( $|F(hkl)|^2$ ) para diferentes configurações atômicas, cujos resultados enumeramos abaixo.

(1) Flúor substitucional em  $\pm (u, u, 0)$  e  $\pm (u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$  com fator de preenchimento igual a um.

(a)  $|F(110)|^2$  diminui para F em  $\pm (u, u, 0)$  e aumenta para F em  $\pm (u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ .

Na combinação de ambas as posições o fator de estrutura aumenta. Temos 9 combinações ao todo de 2, 3 e 4 átomos.

(b)  $|F(101)|^2$  diminui sempre.

(c)  $|F(200)|^2$  diminui sempre.

(d)  $|F(211)|^2$  aumenta para F em  $\pm (u, u, 0)$  e diminui para F em  $\pm (u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ .

Na combinação, aumenta.

(g)  $|F(112)|^2$  diminui para F em  $\frac{1}{2}$  (u, u, 0) e aumenta para F em  $\frac{1}{2}$  ( $u + \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} - u$ ,  $\frac{1}{2}$ ).

Na combinação aumenta.

(h)  $|F(301)|^2$  aumenta sempre.

(i)  $|F(321)|^2$  diminui sempre.

(j)  $|F(400)|^2$  aumenta sempre.

(2) Flúor intersticial em (0, 1/2, 1/2) e (1/2, 0, 1/2) com fator de preenchimento igual a um.

(a)  $|F(110)|^2$  diminui sempre.

(b)  $|F(101)|^2$  aumenta sempre.

(c)  $|F(200)|^2$  aumenta sempre.

(d)  $|F(211)|^2$  aumenta para F em (0, 1/2, 1/2) e diminui para F em (1/2, 0, 1/2).

Na combinação diminui.

(e)  $|F(220)|^2$  diminui para F em (0, 1/2, 1/2) e (1/2, 0, 1/2)

Na combinação aumenta.

(f)  $|F(310)|^2$  diminui sempre.

(g)  $|F(112)|^2$  diminui sempre.

(h)  $|F(301)|^2$  diminui sempre

(i)  $|F(321)|^2$  aumenta sempre.

(j)  $|F(400)|^2$  aumenta sempre.

Calculamos também como variava o fator de estrutura com a concentração de flúor, ou seja, introduzimos nos cálculos fatores de preenchimento menores que 1 (um). Primeiramente consideramos átomos de flúor nas quatro posições substitucionais com igual probabilidade de serem ocupadas. Os fatores de ocupação utilizados nos cálculos foram: 0,78%; 1,56%; 3,12%; 6,25%; 12,5%; 25%; 37,5%; 50%; 62,5%; 75%; 87,5% e 100%. Na Tabela 5.1 apresentamos o resultado dos cálculos.

Tabela 5.1

$|F(hkl)|^2$  para átomos de F substitucionais com igual probabilidade de ocupar as posições  $\pm (u, u, 0)$  e  $\pm (u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$

Fator de Ocupação	0,0	0,008	0,016	0,031	0,062	0,125	0,250	0,375	0,500	0,625	0,750	0,875	1,000
$ F(110) ^2$	7751	7752	7753	7755	7760	7769	7787	7805	7823	7841	7859	7877	7895
$ F(101) ^2$	5063	5061	5059	5054	5045	5026	4989	4953	4916	4880	4844	4802	4772
$ F(200) ^2$	3616	3613	3609	3602	3586	3554	3492	3431	3371	3310	3251	3192	3133
$ F(211) ^2$	4953	4954	4955	4957	4963	4973	4993	5012	5032	5052	5072	5092	5112
$ F(220) ^2$	5292	5295	5297	5302	5312	5334	5375	5417	5459	5501	5543	5586	5628
$ F(400) ^2$	2621	2621	2622	2622	2623	2625	2630	2634	2638	2643	2647	2651	2656

Em seguida consideramos átomos de flúor em posições intersticiais,  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$ , com igual probabilidade de serem ocupadas. Variamos o fator de ocupação do flúor da seguinte forma: 0,5%, 1%, 2%, 5%, 10% e 20%. Os resultados dos cálculos vêm apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2

$|F(hkl)|^2$  para átomos de F intersticiais com igual probabilidade de ocupar as posições  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$ .

Fator de Ocupação	0,0	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100	0,200
$ F(110) ^2$	7751	7197	7184	7156	7075	6941	6677
$ F(101) ^2$	5063	6246	6246	6246	6246	6246	6246
$ F(200) ^2$	3616	5768	5778	5798	5859	5960	6166
$ F(211) ^2$	4953	4375	4375	4375	4375	4375	4375
$ F(220) ^2$	5292	4124	4130	4142	4179	4241	4366
$ F(400) ^2$	2621	2491	2494	2500	2518	2548	2609

Como podemos constatar dos resultados obtidos a través do cálculo de  $|F(hkl)|^2$ , as principais características dos diagramas de difração de raios X como função de dopagem com flúor para as amostras crescidas com  $T_s \leq 350^\circ\text{C}$  podem ser explicadas com base na hipótese de que os átomos de flúor ocupam posições substitucionais de oxigênio na rede do  $\text{SnO}_2$ .

Voltando a um dos resultados mostrados no capítulo anterior gostaríamos de lembrar que para as amostras da série A crescidas com  $T_s = 450^\circ\text{C}$  observou-se uma brusca mudança de orientação dos filmes quando a concentração de átomos de flúor em solução atingiu 10 at.% F : Sn. Como a cristalinidade dos

filmes é fortemente dependente da temperatura de substrato e a orientação [200] é preferencial para os filmes crescidos com temperaturas mais baixas é difícil determinar se o efeito observado se deve à inserção do dopante ou a uma variação de temperatura durante o crescimento dos filmes desta série de amostras.

Calculamos também, para várias concentrações de F substitucional (com igual probabilidade), os fatores de estrutura supondo que ainda restavam vacâncias de oxigênio na rede do  $\text{SnO}_2$ . Verificamos que quanto maior é a concentração de vacâncias decrescem os fatores de estrutura das reflexões 110, 211, 220 e 400 e aumentam aqueles associados às reflexões 110 e 200.

O cálculo dos fatores de estrutura de uma rede de  $\text{SnO}_2$  puro contendo diferentes concentrações de vacâncias foi também efetuado. Os resultados vêm apresentados na Tabela 5.3 abaixo.

Tabela 5.3

$|F(hkl)|^2$  considerando vacâncias de oxigênio com igual probabilidade de estar nas posições  $\pm (u, u, 0)$  e  $\pm (u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$

Fator de Ocupação	0,0	0,01	0,05	0,10
$ F(110) ^2$	7751	7745	7723	7696
$ F(101) ^2$	5063	5074	5119	5176
$ F(200) ^2$	3616	3635	3712	3808
$ F(211) ^2$	4953	4947	4923	4894
$ F(220) ^2$	5292	5280	5230	5168
$ F(400) ^2$	2621	2620	2614	2608

Dado que o aumento na concentração de vacâncias produz efeitos contrários aos da dopagem tanto nos cálculos teóricos como nos resultados experimentais, parece natural supor que as vacâncias de oxigênio na rede do  $\text{SnO}_2$  são preenchidas por átomos de flúor.

Uma forma experimental de avaliar a concentração de vacâncias em amostras com concentrações diferentes de flúor seria através da análise de picos de difração com  $(h + k + l)$  ímpar, pois, de acordo com a equação (5.8) somente a parte aniônica do fator de estrutura está presente para estas reflexões. Para a maioria de nossas amostras as reflexões 111 e 210 sequer podem ser distinguidas do fundo de radiação, sendo portanto impossível determinar a concentração de vacâncias calculando a área subentendida por estes picos. Entretanto o aparecimento das reflexões 111 e 210 para as amostras crescidas a  $400^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$  pode indicar que estas amostras são mais estequiométricas que as crescidas com temperatura de substrato menor.

A outra questão que deve ser considerada é que a variação nos valores do fator de estrutura calculados teoricamente são inferiores às respectivas variações observadas experimentalmente nas intensidades difratadas, ou seja, se tomarmos os valores de  $|F(hkl)|^2$  calculados para a configuração de átomos de flúor substitucionais com igual probabilidade de ocupação nos quatro sítios de oxigênio para concentrações de flúor iguais a 1,56% e 37,5% e compararmos com os valores das intensidades difratadas para as amostras da série B ( $T_s = 280^\circ\text{C}$ ) crescidas com 2 e 40 at.% F : Sn em solução, obtemos:

Experimental

Teórico

$$\frac{[I(110)]_{40\%}}{[I(110)]_{2\%}} = \frac{280}{140} = 2,00$$

$$\frac{|F(110)|_{37,5\%}^2}{|F(110)|_{1,5\%}} = \frac{7805}{7753} = 1,01$$

$$\frac{[I(200)]_{40\%}}{[I(200)]_{2\%}} = \frac{310}{1000} = 0,31$$

$$\frac{|F(200)|_{37,5\%}^2}{|F(200)|_{1,56\%}} = \frac{3431}{3609} = 0,95$$

$$\frac{[I(211)]_{40\%}}{[I(211)]_2} = \frac{180}{90} = 2,00$$

$$\frac{|F(211)|_{37,5\%}^2}{|F(211)|_{1,56\%}} = \frac{5012}{4955} = 1,01$$

Podemos observar que as variações de intensidades obtidas experimentalmente são superiores às variações calculadas teoricamente. Mesmo se compararmos os valores de  $|F(hkl)|^2$  para as reflexões de interesse do  $\text{SnO}_2$  puro e da configuração na qual todos os sítios de oxigênio foram ocupados por átomos de flúor obtemos para as reflexões 110, 200 e 211, respectivamente, 1,02, 0,87 e 1,03, ou seja, valores inferiores ao observados nos diagramas de raios X.

Também para as amostras da série A crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  e 2 e 40 at.% F : Sn em solução, as razões entre a intensidade das reflexões 110 e 211, bem como da reflexão 200 são, respectivamente, maiores e menor que as correspondentes razões entre os fatores de estrutura calculados para a configuração de flúor substitucional - igual probabilidade, nas concentrações de 1,56% e 37,5%.

Acreditamos que estas diferenças ocorram também porque além da incorporação do flúor, que modifica a estrutura dos filmes, toda a cinética de deposição é também modificada pela presença de mais um reagente, no caso o  $\text{NH}_4\text{F}$ .



É importante notar que, como a temperatura de substrato influencia a cristalinidade dos filmes e também a estequiometria do composto  $\text{SnO}_x$  depositado, estas estão relacionadas entre si. Observamos que as amostras crescidas com  $T_s = 450^\circ\text{C}$  possuem diagramas de difração mais semelhantes ao  $\text{SnO}_2$  padrão policristalino, o que concorda com o fato de possuírem maior resistividade e serem, portanto, mais estequiométricas. Por outro lado, as amostras crescidas com temperaturas de substrato menores possuem uma orientação preferencial na direção [200], que deve estar relacionada com a maior concentração de vacâncias. Este tipo de textura em filmes de  $\text{SnO}_2$  crescidos por vaporização ou mesmo por CVD é frequentemente mencionada na literatura (5, 47, 60, 90, 91). A ausência de átomos de oxigênio que completam as ligações pendentes de Sn durante o crescimento dos filmes deve favorecer o crescimento de cristalitos orientados na direção [200] a fim de minimizar a energia entre os diferentes átomos que compõem o composto não estequiométrico. Além disso, a inexistência de átomos de oxigênio nas posições  $\frac{+}{-} (u, u, 0)$  e  $\frac{+}{-} (u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$  possibilita a incorporação de estanho intersticial em  $(0, 1/2, 1/2)$  bem como vacâncias em  $\frac{+}{-} (u + 1/2, 1/2 - u, 1/2)$  possibilitam o aparecimento de Sn intersticial em  $(1/2, 0, 1/2)$ .

Calculamos no computador  $|F(hkl)|^2$  para a configuração na qual os átomos de Sn podiam ocupar as posições intersticiais acima mencionadas, supondo igual probabilidade de ocupação. Os resultados vêm apresentados na Tabela 5.4.

TABELA 5.4

$|F(hkl)|^2$  considerando átomos de Sn intersticiais com igual probabilidade de ocupar as posições  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$

Fator de ocupação	0,0	0,05	0,10
$ F(110) ^2$	7751	6889	6078
$ F(101) ^2$	5063	5163	5294
$ F(200) ^2$	3616	4240	4912
$ F(211) ^2$	4953	4954	4977
$ F(220) ^2$	5292	5648	6014
$ F(400) ^2$	2621	2872	3134

É importante mencionar que para os cálculos efetuados na Tabela 5.4 não se considera a presença de átomos de F.

Desta forma, analisando os resultados obtidos das medidas de difração de raios X e dos cálculos dos fatores de estrutura podemos considerar que a orientação preferencial na direção  $[200]$  depende da estequiometria do  $\text{SnO}_x$  formado, o qual por sua vez é função da temperatura de deposição. Além disso, a inexistência de átomos de oxigênio pode favorecer a introdução de Sn intersticial, compatível com um aumento da reflexão 200.

Por outro lado, átomos dopantes de flúor tendem a ocupar posições substitucionais na rede do  $\text{SnO}_2$ , diminuindo a concentração de vacâncias e conseqüentemente melhorando a estequiometria do composto  $\text{SnO}_{x-y}\text{F}_y$  formado, que gradativamente apresenta um diagrama de difração de raios X mais próximo ao do  $\text{SnO}_2$  padrão.

#### 5.4 - Cálculo dos Parâmetros de Rede

Para uma cela unitária tetragonal sabe-se que as distâncias interplanares  $d_{(hkl)}$  estão relacionadas com os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  através da equação (5.11) <sup>(69)</sup>

$$d_{(hkl)} = \left\{ \left[ \frac{h^2 + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \right\}^{-1/2} \quad (5.11)$$

Calculamos os parâmetros de rede de todas as nossas amostras crescidas a 280°C, como também de algumas das amostras da série depositada a 300°C.

Utilizamos os resultados das medidas de difração de raios X com varredura por passos, sendo que  $a$  foi determinado a partir da reflexão 200, cujo resultado foi utilizado para a determinação de  $c$  a partir da reflexão 101. A determinação dos ângulos  $2\theta$  foi feita com base num padrão de  $\alpha - Al_2O_3$ . Na tabela 4.26 apresentamos os valores de  $2\theta$  medidos para as reflexões 101 e 200 das amostras da série B. Utilizando estes resultados e a lei de Bragg calculamos as distâncias interplanares  $d_{(hkl)}$ , cujo erro vem dado pela expressão de  $\Delta d$  <sup>(69)</sup>:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \text{ (lei de Bragg)}$$

donde 
$$\frac{\Delta d}{d} = - \text{cotg } \theta \Delta \theta \quad (5.12)$$

Tomamos  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  ( $CuK\alpha_1$ ) e  $\Delta \theta = \frac{0,01^\circ}{180^\circ} \pi$  rad. Na tabela 5.5 apresentamos os resultados.

Tabela 5.5

Parâmetros de rede do SnO<sub>2</sub> e das amostras da série B

Amostra	(a ± 0,002) Å	(c ± 0,005) Å
Padrão de SnO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4,738	3,195
sem dopar	4,709	3,154
1 at.% F:Sn	4,719	3,162
2 "	4,715	3,179
5 "	4,714	3,181
10 "	4,711	3,176
20 "	4,709	3,180
40 "	4,719 *	3,176
80 "	4,716 *	3,174

+ SnO<sub>2</sub> (JCPDS) <sup>(92)</sup>: a = 4,738 Å e c = 3,188 Å

\* valores imprecisos

O erro de  $\bar{c}, \Delta c$ , foi calculado a partir da expressão:

$$\Delta c = c \left[ \left( 1 + \frac{c^2}{d^2} \right) \frac{\Delta a}{a} + \left( 1 - \frac{c^2}{a^2} \right) \frac{\Delta d}{d} \right] \quad (5.13)$$

Para nos certificarmos do comportamento do parâmetro de rede a com a dopagem calculamos também os valores correspondentes para algumas amostras da série A crescidas com  $T_s = 300^\circ\text{C}$ . Na tabela 4.27 temos os ângulos de Bragg utilizados nos cálculos. Na Tabela 5.6 apresentamos os resultados.

O parâmetro de rede c não foi determinado pois a reflexão 101 é muito fraca para esta série de amostras.

Tabela 5.6

Parâmetro de rede  $a$  de algumas amostras da série A depositadas com  $T_s = 300^\circ\text{C}$

Amostra	( $a \pm 0,002$ ) Å
sem dopar	4,720
1 at.% F:Sn	4,723
10 "	4,722
40 "	4,720

Com relação aos resultados apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6 podemos observar que o parâmetro de rede  $a$  de todas as nossas amostras é inferior ao parâmetro de rede do  $\text{SnO}_2$  padrão tabelado pelo JCPDS. Acreditamos que as vacâncias de oxigênio, comumente presentes em filmes de  $\text{SnO}_2$  crescidos por vaporização, contribuem para diminuir a repulsão eletrônica entre os átomos de oxigênio, tendo como resultado um parâmetro de rede menor. O mesmo argumento pode ser utilizado para analisar os valores obtidos para o parâmetro de rede  $c$  das amostras da série B.

Com a inclusão de flúor nas amostras observa-se inicialmente um aumento dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , o que concorda com a hipótese de que a repulsão eletrônica  $\text{F} - \text{O}$  e  $\text{F} - \text{F}$  cresce, exatamente devido à presença dos átomos de flúor na rede. Como podemos constatar, o parâmetro de rede  $c$  aumenta com o aumento da dopagem de flúor até 2 at.% F:Sn em solução e para concentrações mais altas, assume um valor aproximadamente constante em torno de 3,18 Å.

Por outro lado, o parâmetro de rede  $a$  das amostras dopadas é superior ao respectivo valor da amostra sem dopante, mas decresce com o aumento da dopagem, fato este que não pode ser explicado com base na repulsão eletrônica dos íons negativos presentes na cela do  $\text{SnO}_2$ : F.

Medimos também o parâmetro de rede da amostra da série A crescida com  $T_s = 450^\circ\text{C}$  sem dopar e obtivemos  $a = (4,729 \pm 0,002) \text{ \AA}$  e  $c \approx 3,197 \text{ \AA}$ . Espera-se que para temperaturas de deposição maiores haja a formação de um material mais estequiométrico com parâmetros de rede mais próximos aos do  $\text{SnO}_2$  padrão; os valores obtidos para os parâmetros de rede desta última amostra analisada estão de acordo com o resultado esperado.

### 5.5 - Cálculo da desconvolução dos perfis de linha

Para se obter informação sobre tamanho de grão e tensões através da análise do alargamento das linhas de difração é necessário, primeiramente, desconvolucionar os perfis medidos de parâmetros experimentais que provocam distorções nos diagramas, tais como a fonte de raios X, a divergência do feixe, a geometria da amostra, etc. <sup>(69)</sup>.

Um dos métodos mais empregados foi desenvolvido por Stokes <sup>(101)</sup> e se baseia no fato de a distribuição da intensidade observada para os raios X estar relacionada simultaneamente com a distribuição devida ao alargamento instrumental mais aquela devida à amostra propriamente dita. A equação da convolução é portanto

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) g(x-y) dy \quad (5.14)$$

onde  $f(x)$  é a intensidade que deveria ser medida na ausência de alargamento instrumental a uma distância  $x$  de um ponto fixo,  $g(x)$  é similarmente a intensidade medida num ponto  $x$  de uma amostra que provoca um alargamento de pico desprezível, de forma que todo o alargamento é instrumental e finalmente  $h(x)$  é a intensidade realmente observada quando o alargamento é provocado por ambas as causas. As funções  $h(x)$  e  $g(x)$  são conhecidas respectivamente, através das medidas das intensidades difratadas da amostra em si e de uma amostra padrão, enquanto que a função desejada  $f(x)$  é desconhecida. A proposta de Stokes foi exatamente desenvolver um método para a determinação de  $f(x)$ .

Como na prática se mede  $h$  e  $g$  em intervalos discretos é conveniente substituir a integral (5.14) por uma somatória

$$h(x) = \int f(y) g(x-y) \delta y \quad (5.15)$$

onde  $\delta y$  é o intervalo de medida. A equação (5.15) se constitui numa série de equações lineares simultâneas, onde para cada valor de  $x$  temos  $f(x)$  como incôgnita, cujas soluções podem ser obtidas através da análise de Fourier. Toma-se um intervalo de valores de  $x$  de  $-a/2$  até  $+a/2$ , fora do qual  $g(x)$  e  $h(x)$  são zero, isto é, fora do qual a intensidade pode ser considerada como fundo ("background"), e as séries de Fourier obtidas neste intervalo são

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} F(t) \exp(-2\pi ixt/a) \quad (5.16-a)$$

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(-2\pi i x t/a) \quad (5.16-b)$$

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} H(t) \exp(-2\pi i x t/a) \quad (5.16-c)$$

onde  $t = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  e  $F(t)$ ,  $G(t)$  e  $H(t)$  são coeficientes complexos cujos valores vêm dados por equações do tipo:

$$F(t) = \int_{-a/2}^{a/2} f(x) \exp(2\pi i x t/a) dx \quad (5.17)$$

Desta forma,

$$\begin{aligned} h(x) &= \int_{-a/2}^{a/2} f(y) g(x-y) dy = \\ &= \int_{-a/2}^{a/2} \sum_t F(t) \sum_{t'} G(t') \exp(-2\pi i y t/a) \exp[-2\pi i (x-y)t'/a] dy \\ &= \sum_t \sum_{t'} F(t) G(t') \int_{-a/2}^{a/2} \exp[-2\pi i y (t-t')/a] \exp(-2\pi i x t'/a) dy \end{aligned} \quad (5.18)$$

A integral de  $\exp[-2\pi i y (t-t')/a]$  é zero se  $t \neq t'$  e igual a  $a$  se  $t = t'$ , assim, somente os termos  $t = t'$  restarão e a série se reduz a:

$$h(x) = a \sum_t F(t) G(t) \exp(-2\pi i x t/a) \quad (5.19)$$

Comparando (5.19) com (5.16-c) obtemos:



$$H(t) = aF(t) G(t) \quad (5.20)$$

ou

$$F(t) = \frac{H(t)}{aG(t)} \quad (5.21)$$

Substituindo (5.21) em (5.16-a) temos

$$f(x) = \int \frac{H(t)}{a G(t)} \exp (-2\pi i x t/a) \quad (5.22)$$

O procedimento experimental é determinar  $G(t)$  e  $H(t)$  através das relações análogas à equação (5.17)

$$G(t) = \int_{-a/2}^{a/2} g(x) \exp (2\pi i x t/a) dx \quad (5.23-a)$$

$$H(t) = \int_{-a/2}^{a/2} h(x) \exp (2\pi i x t/a) dx \quad (5.23-b)$$

e substituir na expressão (5.22) de  $f(x)$  desejada. Se  $G_r(t)$  e  $G_i(t)$  são as partes reais e imaginárias de  $G(t)$  e  $H_r(t)$  e  $H_i(t)$ , respectivamente, relacionadas a  $H(t)$ , então:

$$G_r(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} g(x) \cos(2\pi x t/a) dx \quad (5.24-a)$$

$$G_i(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} g(x) \operatorname{sen}(2\pi x t/a) dx \quad (5.24-b)$$

$$H_r(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} h(x) \cos(2\pi x t/a) dx \quad (5.24-c)$$

$$H_1(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} h(x) \operatorname{sen}(2\pi x t/a) dx \quad (5.24-d)$$

Por conveniência é interessante transformar as integrais (5.24) acima em somatórias tomando  $a=L$  unidades e  $x$  como um intervalo unitário. Desta forma,

$$G_r(t) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} g(x) \cos(2\pi xt/L) \quad (5.25-a)$$

$$G_i(t) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} g(x) \operatorname{sen}(2\pi xt/L) \quad (5.25-b)$$

$$H_r(t) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} h(x) \cos(2\pi xt/L) \quad (5.25-c)$$

$$H_i(t) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} h(x) \operatorname{sen}(2\pi xt/L) \quad (5.25-d)$$

Para se determinar a função  $f(x)$  é necessário subdividi-la em parte real e imaginária relacionadas com os valores conhecidos de  $H(t)$  e  $G(t)$ . Então,

$$F(t) = \frac{H(t)}{aG(t)} = \frac{H_r(t) + i H_i(t)}{a [G_r(t) + i G_i(t)]} \quad (5.26)$$

Donde

$$F_r(t) = \left( \frac{1}{a} \right) \frac{H_r(t)G_r(t) + H_i(t)G_i(t)}{[G_r(t)]^2 + [G_i(t)]^2} \quad (5.27-a)$$

$$F_i(t) = \left[ \frac{1}{a} \right] \frac{H_i(t)G_r(t) - H_r(t)G_i(t)}{[G_r(t)]^2 + [G_i(t)]^2} \quad (5.27-b)$$

Da equação (5.31) vem

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_t F(t) \exp(-2\pi ixt/a) = \\ &= \sum_t [F_r(t) + i F_i(t)] [\cos(2\pi xt/a) - i \sin(2\pi xt/a)] \end{aligned} \quad (5.28)$$

Ou seja, subdividindo o intervalo em L unidades temos, finalmente:

$$f(x) = \frac{1}{L} \sum_t F_r(t) \cos(2\pi xt/L) + \frac{1}{L} \sum_t F_i(t) \sin(2\pi xt/L) \quad (5.29)$$

sendo que os termos imaginários são nulos porque  $F(-t)$  é o complexo conjugado de  $F(t)$ , donde:  $F_r(-t) = F_r(t)$  e  $F_i(-t) = -F_i(t)$ ;  $F_r(t)$  e  $F_i(t)$  são determinados a partir das equações (5.27).

No Apêndice F apresentamos o programa de computador por nós elaborado para o cálculo da desconvolução dos perfis experimentais. Este programa contém também uma parte chamada "Verificação de Resultados", através da qual se convoluciona os valores de  $f(x)$  obtidos pelo método de Stokes com os valores  $g(x)$  da amostra de  $\text{SnO}_2$  policristalino padrão, para verificar se são obtidos os valores medidos  $h(x)$ . Desta forma nos certificamos dos resultados. O programa foi testado com

o exemplo dado no próprio artigo de STOKES<sup>(101)</sup> e o resultado foi perfeito.

Para a desconvolução, utilizamos os dados das medidas de difração de raios X com varredura por passos e os picos analisados foram os que correspondiam às reflexões 200 e 400, isto porque pretendíamos determinar as diferentes contribuições ao alargamento das linhas pelo método de WARREN-AVERBACH<sup>(102)</sup>. De acordo com este método é necessário medir várias ordens de uma dada reflexão hkl. As amostras analisadas foram aquelas da série B ( $T_s = 280^\circ\text{C}$ ) crescidas sem dopante e com 2, 10 e 40 at.% F:Sn em solução. O padrão de desconvolução foi um pó de  $\text{SnO}_2$  da Baker com tamanho de grão maior que  $1\ \mu\text{m}$ . No Apêndice G apresentamos, respectivamente, os gráficos obtidos no computador para as reflexões 200 e 400 do  $\text{SnO}_2$  padrão. No Apêndice H apresentamos a desconvolução das reflexões 200 com os respectivos valores das intensidades desconvolucionadas ( $R(k)$ ) e no Apêndice I apresentamos a desconvolução das reflexões 400 com os respectivos valores das intensidades

desconvolucionadas ( $R(k)$ ), para as nossas amostras de  $\text{SnO}_2$ :F da série B. Para a reflexão 200 utilizamos um intervalo  $L = 240$  pontos e para a reflexão 400 utilizamos  $L = 120$  pontos. O máximo de intensidade foi tomado como sendo o ponto zero no eixo que descreve a coordenada angular ( $2\theta$ ) utilizada para a obtenção dos diagramas de raios X.

## 5.6 - Cálculo do Alargamento das Linhas de Difração

Inicialmente fizemos a desconvolução das linhas de

difração de raios X para poder em seguida determinar as contribuições ao alargamento dos picos devido ao tamanho de grão e tensões pelo método proposto por WARREN e AVERBACH<sup>(102)</sup>. Este método expressa as intensidades difratadas com base nos coeficientes de Fourier e considera reflexões  $00\ell$  para um cristal com eixos ortorrômbicos, mas demonstra-se que um tratamento genérico do problema leva aos mesmos resultados obtidos neste caso particular. Os resultados são bastante gerais e podem ser aplicados a quaisquer reflexões obtidas no diagrama de difração<sup>(70,102,103)</sup>. Em particular, é necessário medir algumas ordens de difração ( $00\ell$ ), como por exemplo, (001), (002), (003) e determinar os correspondentes coeficientes de Fourier associados ao cosseno da expansão em série.

Para o caso específico de nossas amostras com orientação preferencial na direção [200], temos disponíveis as reflexões 200 e 400, e portanto o formalismo desenvolvido por Warren e Averbach deve ser aplicado a reflexões  $h00$ . Entretanto, devido à rápida convergência dos coeficientes de Fourier associados às reflexões 400 não foi possível calcular os parâmetros associados ao tamanho de grão e tensões descritos pelo método da referência (102).

Os coeficientes de Fourier  $F_r$  e  $F_i$  (equação (5.29)) normalizadas para as diferentes amostras da série B obtidos através da desconvolução pelo método de Stokes vêm apresentados nas Tabelas 5.7 a 5.10. O erro que é apresentado nas tabelas foi calculado no ponto de máximo de intensidade, comparando o valor experimental  $h(x)$  com o valor obtido da convolução de  $f(x)$  calculada com  $g(x)$  experimental. Para cada amostra apresentamos também os gráficos das intensidades medida e des-

convolucionada obtidos do programa de computador descrito no Apêndice F para as reflexões 200 e 400.

Tabela 5.7

Coeficientes de Fourier calculados para a amostra da série B sem dopar

Reflexão 200

n	1	2	3	4	5	6
$F_r$	0,689	0,510	0,307	0,243	0,153	0,114
$F_i$	-0,077	0,010	-0,029	0,016	-0,015	0,026
n	7	8	9	10	11	
$F_r$	0,074	0,077	0,033	0,036	0,036	
$F_i$	-0,018	0,021	-0,056	0,035	-0,085	
Erro: 0,70%						

Reflexão 400

n	1
$F_r$	0,433
$F_i$	0,004
Erro: 3%	

Os gráficos da intensidade medida  $E(k)$  e da intensidade desconvolucionada  $R(k)$  vêm apresentados nas Figuras 5.7 (a) e (b) para a reflexão 200 e nas Figuras 5.8 (a) e (b) para a reflexão 400, isto para a amostra da série B- sem dopar.

Figura 5.7(a) - Intensidade medida .  $T_s = 280^\circ\text{C}$  - sem dopar  
Reflexão 200.

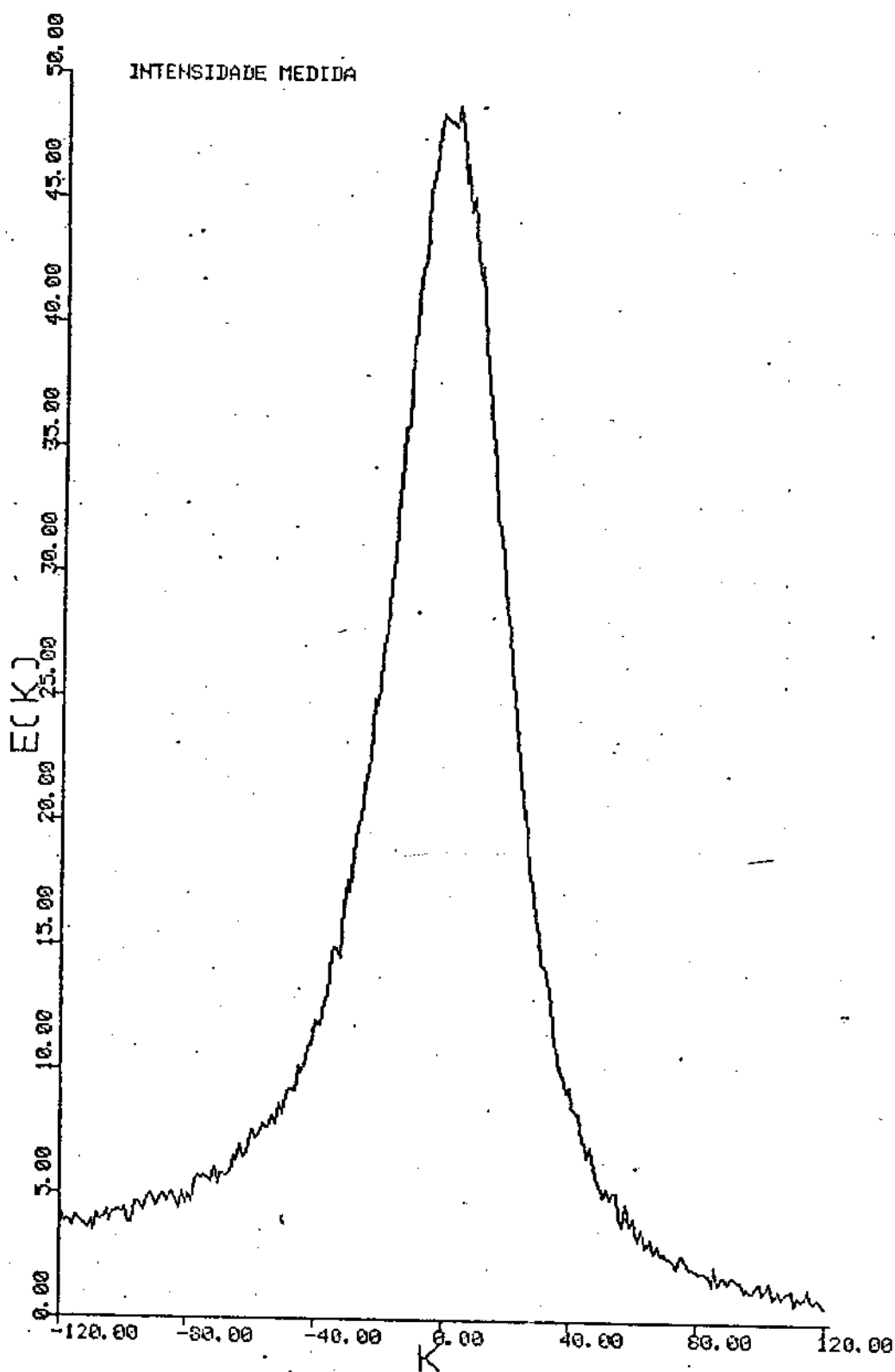


Figura 5.7(b) - Intensidade desconvolucionada.  $T_s = 280$  °C -  
-sem dopar. Reflexão 200.

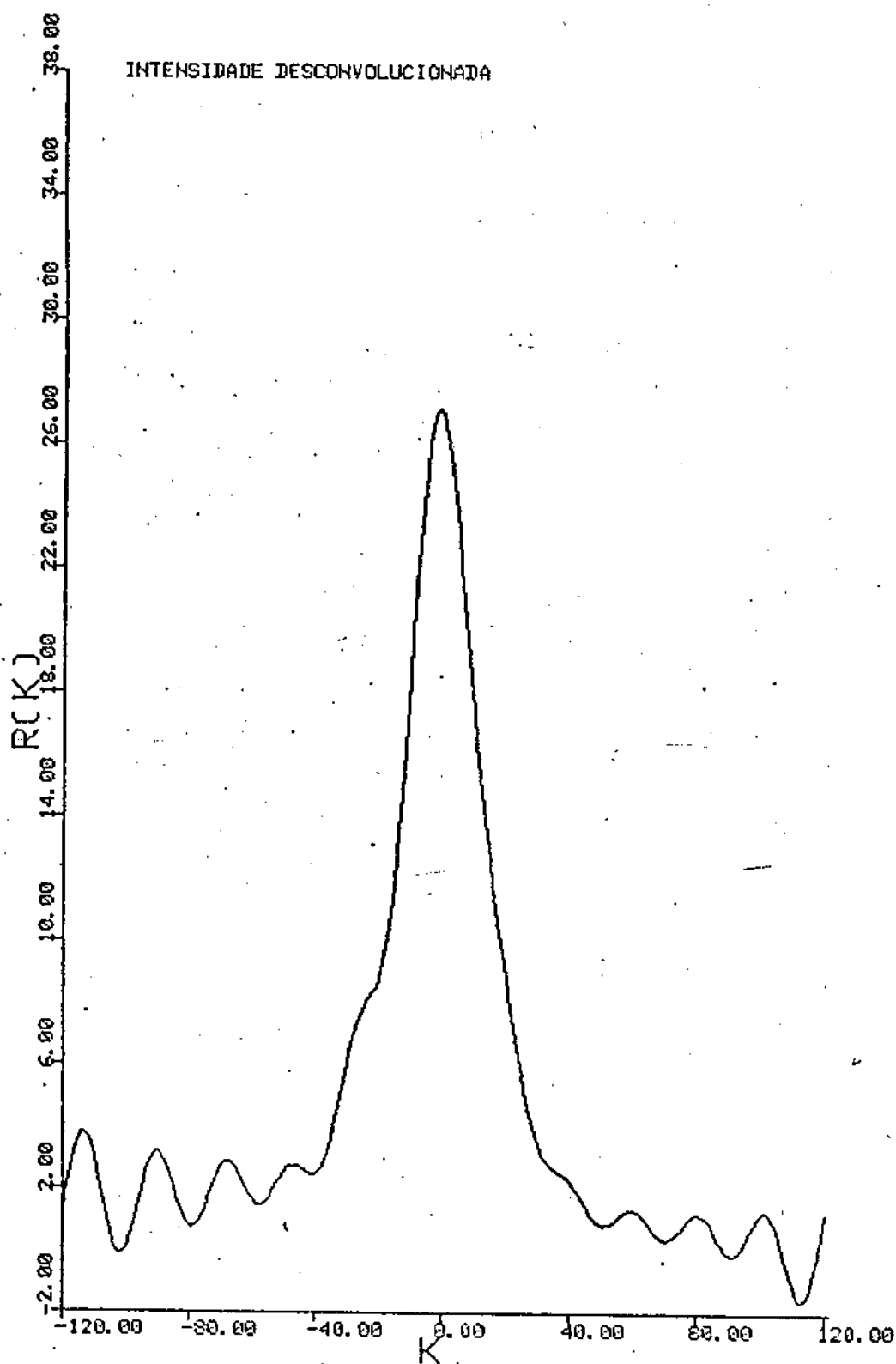




Figura 5.8(a)- Intensidade medida  $T_s=280^\circ\text{C}$  - sem dopar.  
Reflexão 400.

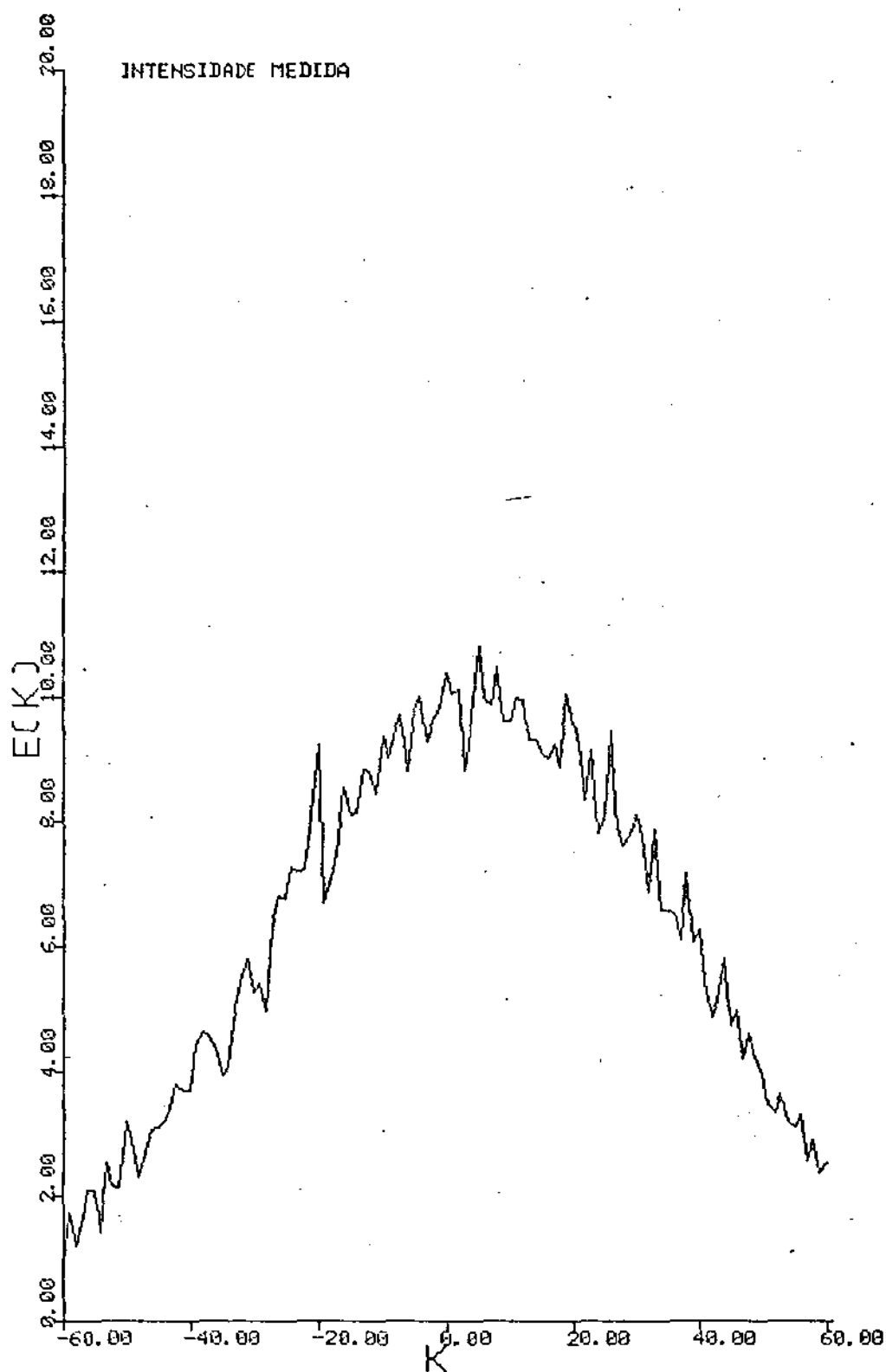


Figura 5.8(b) - Intensidade desconvolucionada.  $T_s = 280^\circ\text{C}$  -  
-sem dopar. Reflexão 400.

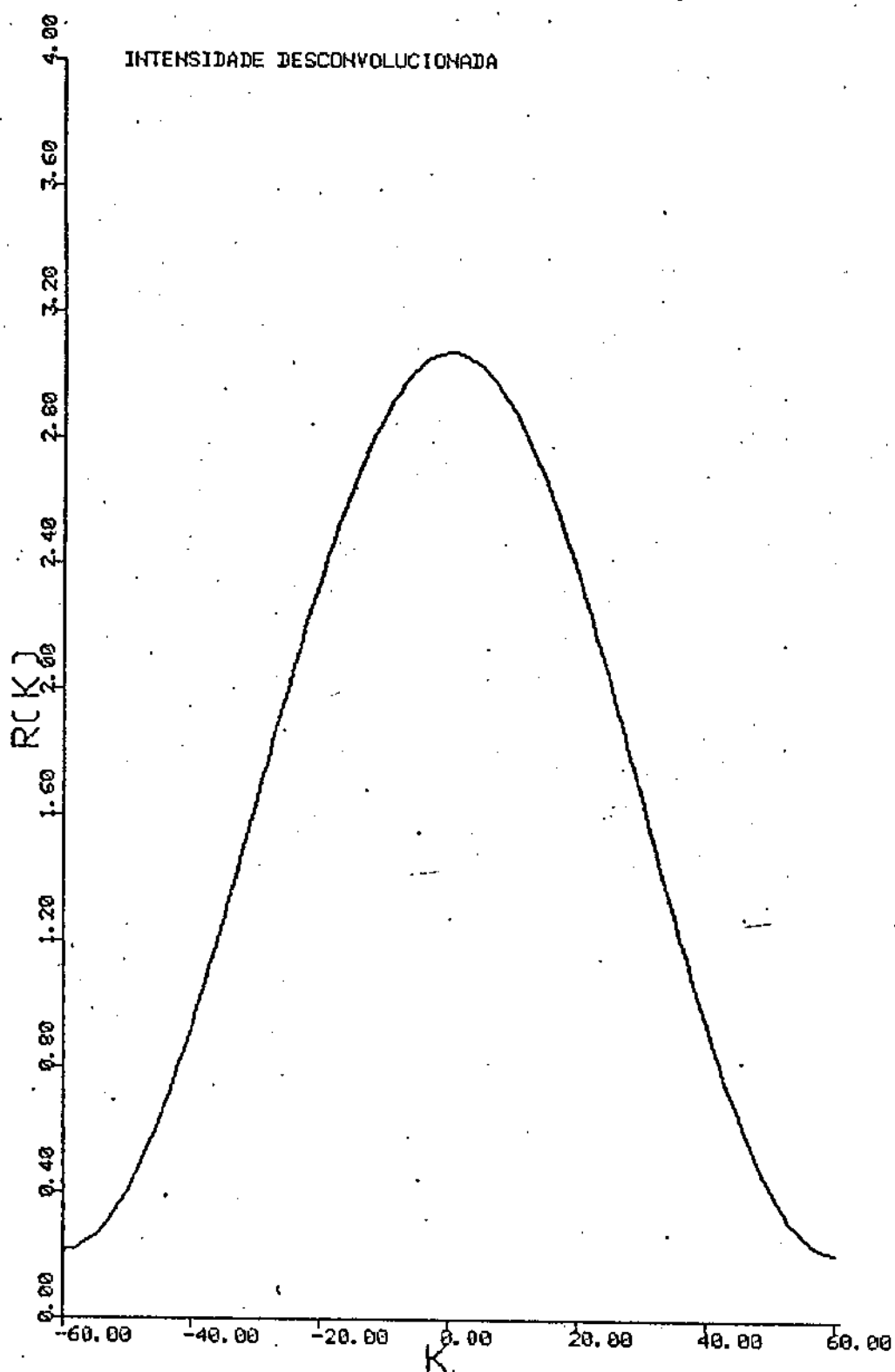


Tabela 5.8

Coeficientes de Fourier calculados para a amostra da série B  
- 2 at. % F:Sn em solução

Reflexão 200

n	1	2	3	4	5	6	7	8	
$F_r$	0,755	0,604	0,490	0,361	0,261	0,211	0,157	0,117	
$F_i$	-0,090	-0,015	-0,053	-0,010	-0,027	0,007	-0,036	0,022	
n	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$F_r$	0,077	0,064	0,077	0,045	0,063	0,006	0,041	0,011	0,020
$F_i$	-0,035	0,050	-0,026	0,055	-0,029	0,029	-0,021	0,028	-0,018
Erro: 0,21%									

Reflexão 400

n	1	2	3	4	5	6
$F_r$	0,433	0,017	0,055	0,006	0,016	0,012
$F_i$	-0,141	0,017	-0,006	0,027	-0,011	0,026
Erro: 3,5%						

Nas Figuras 5.9(a) e (b) e 5.10(a) e (b) apresentamos, respectivamente, os diagramas medidos e desconvolucionados das intensidades difratadas para as reflexões 200 e 400 da amostra da série B com 2 at.% F:Sn em solução.

Figura 5.9 (a)- Intensidade medida.  $T_s=280\text{ }^\circ\text{C}$  - 2 at.% F:Sn.  
Reflexão 200.

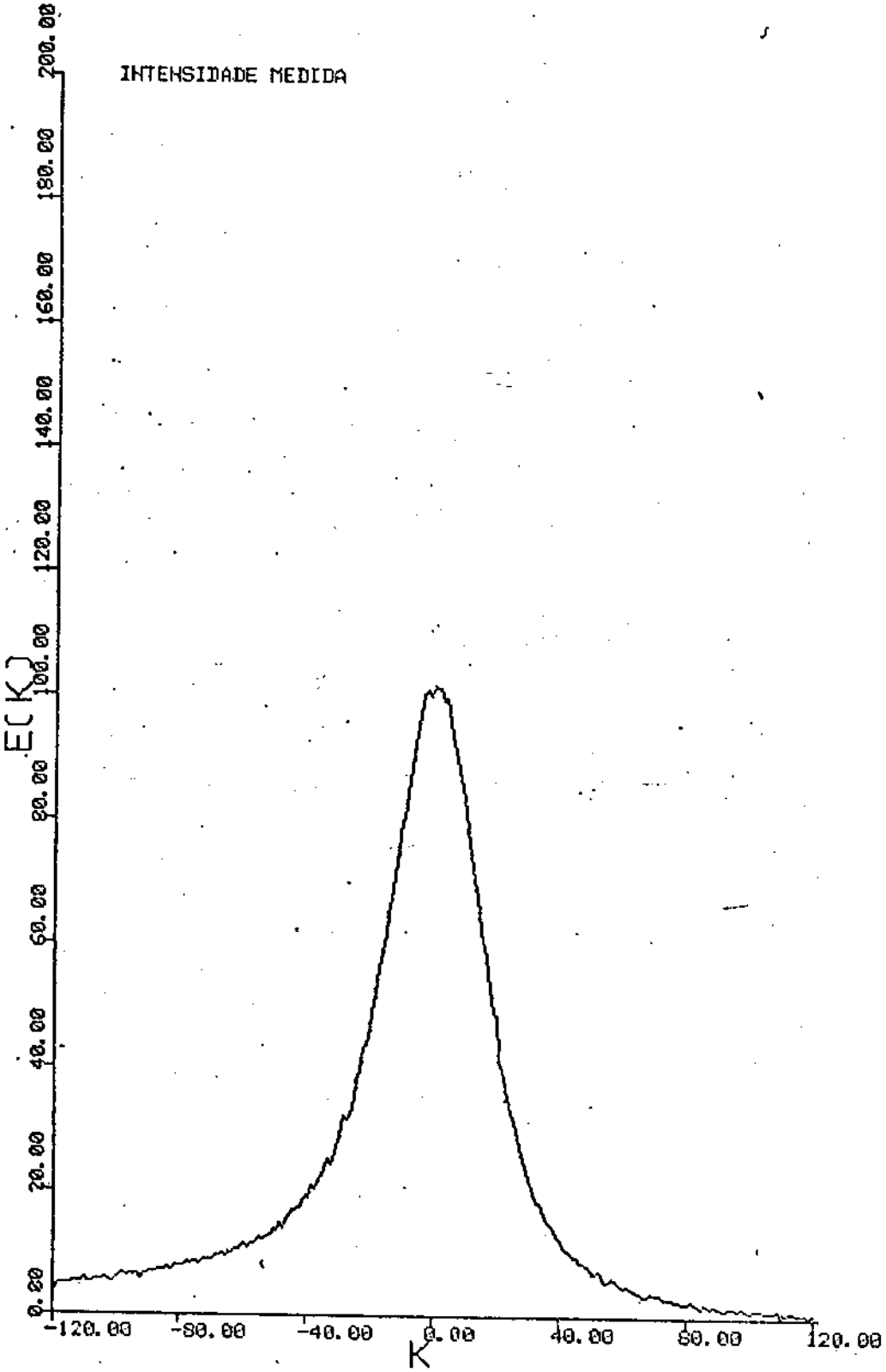


Figura 5.9 (b) - Intensidade desconvolucionada.  $T_s = 280^\circ\text{C}$  -  
2 at.% F:Sn . Reflexão 200.

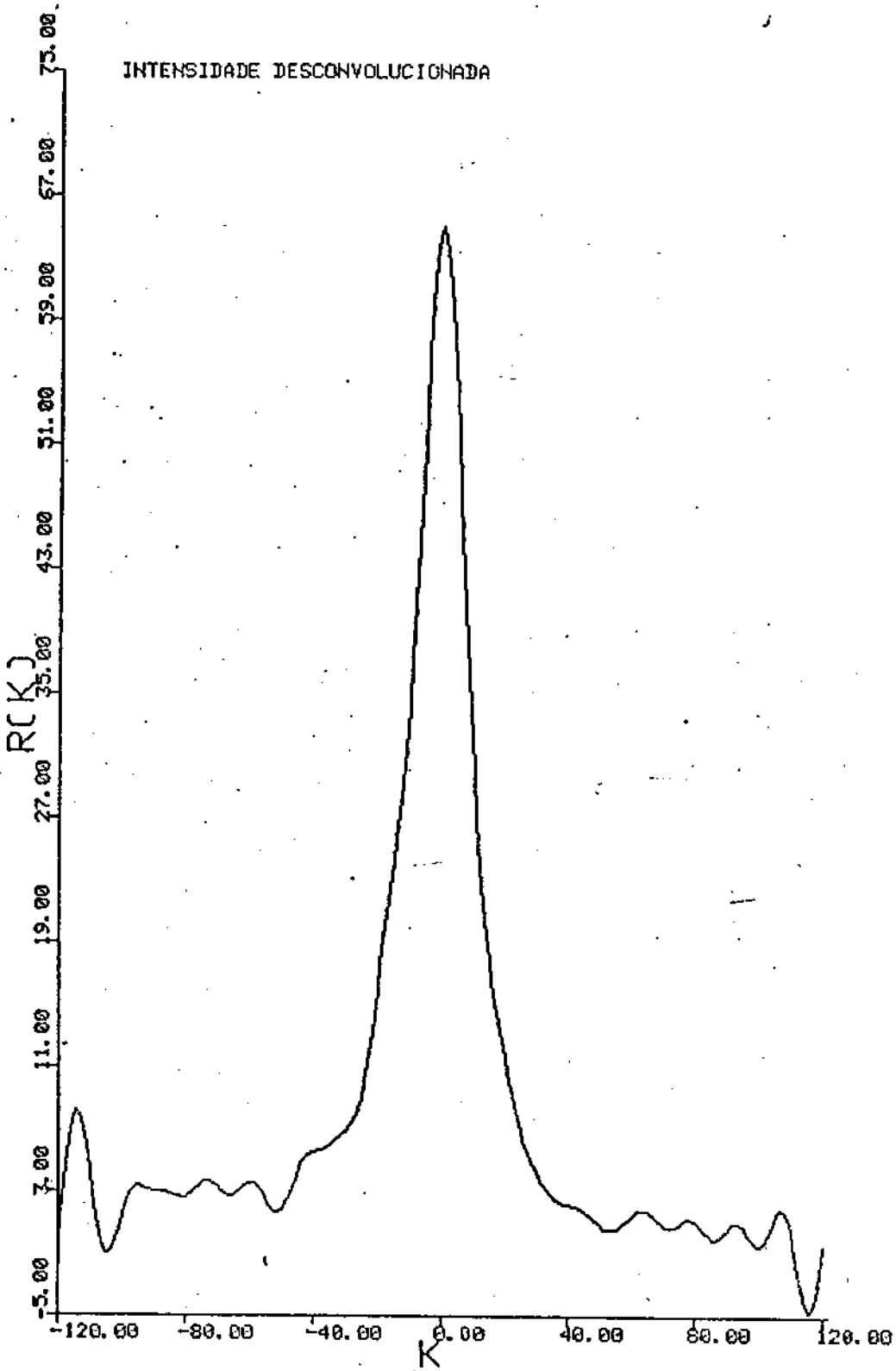


Figura 5.10(a) Intensidade medida .  $T_s = 280^\circ\text{C}$  - 2at.% F:Sn  
Reflexão 400.

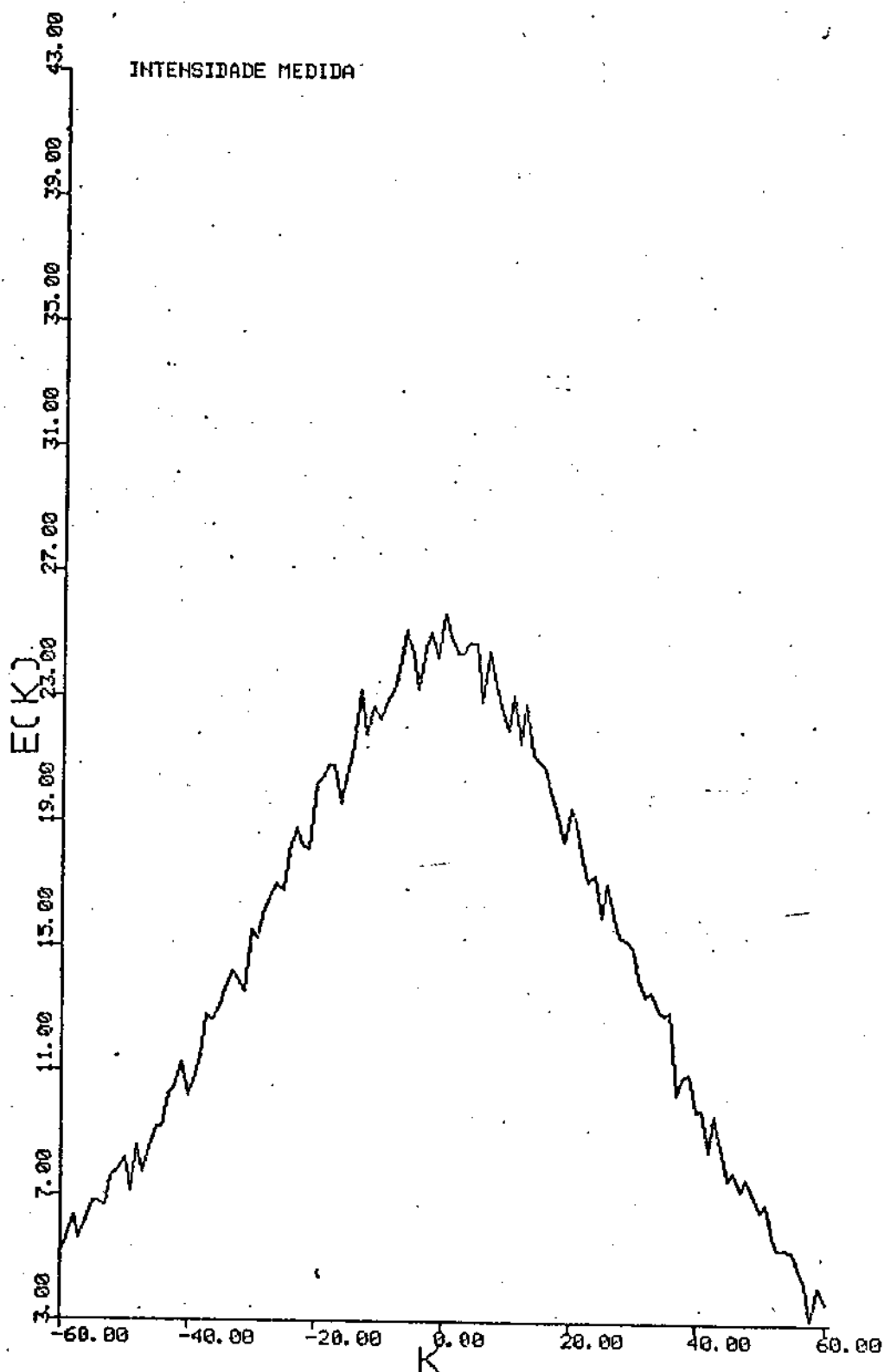


Figura 5.10 (b) - Intensidade desconvolucionada.  $T_S = 280^\circ\text{C}$ -  
2 at.% F:Sn . Reflexão 400.

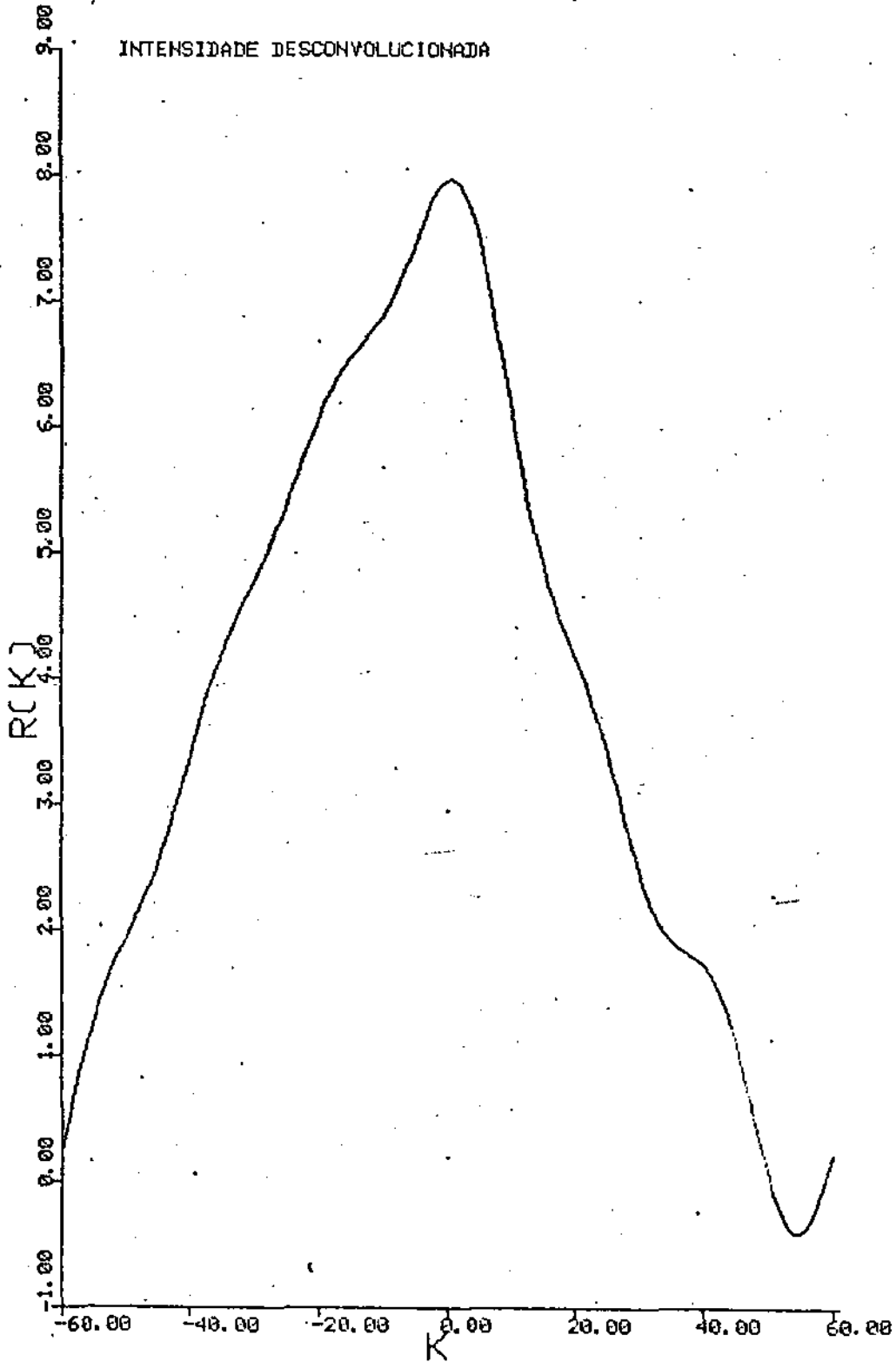


Tabela 5.9

Coefficientes de Fourier calculados para a amostra da série B - 10 at.% F:Sn em solução

Reflexão 200

n	1	2	3	4	5	6	7	
$F_r$	0,738	0,607	0,498	0,374	0,281	0,227	0,182	
$F_i$	-0,086	0,011	-0,021	0,030	0,007	0,048	0,003	
n	8	9	10	11	12	13	14	
$F_r$	0,139	0,063	0,059	0,078	0,021	0,064	0,035	
$F_i$	0,057	-0,017	0,058	-0,033	0,048	-0,033	0,041	
n	15	16	17	18	19	20	21	22
$F_r$	0,050	0,032	0,051	0,036	0,029	0,078	0,048	0,068
$F_i$	-0,039	0,007	-0,032	0,037	-0,054	0,096	-0,011	0,074

Erro: 0,32%

Reflexão 400

n	1	2	3
$F_r$	0,545	0,054	0,047
$F_i$	-0,21	0,039	-0,053

Erro: 4,5%

Nas Figuras 5.11 (a) e (b) e 5.12 (a) e (b) apresentamos gráficos das intensidades medida e desconvolucionada, respectivamente, para as reflexões 200 e 400 da amostra da série B com 10 at.% F:Sn em solução



Figura 5.11 (a) - Intensidade medida .  $T_s=280\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 10 at.% F:Sn  
Reflexão 200.

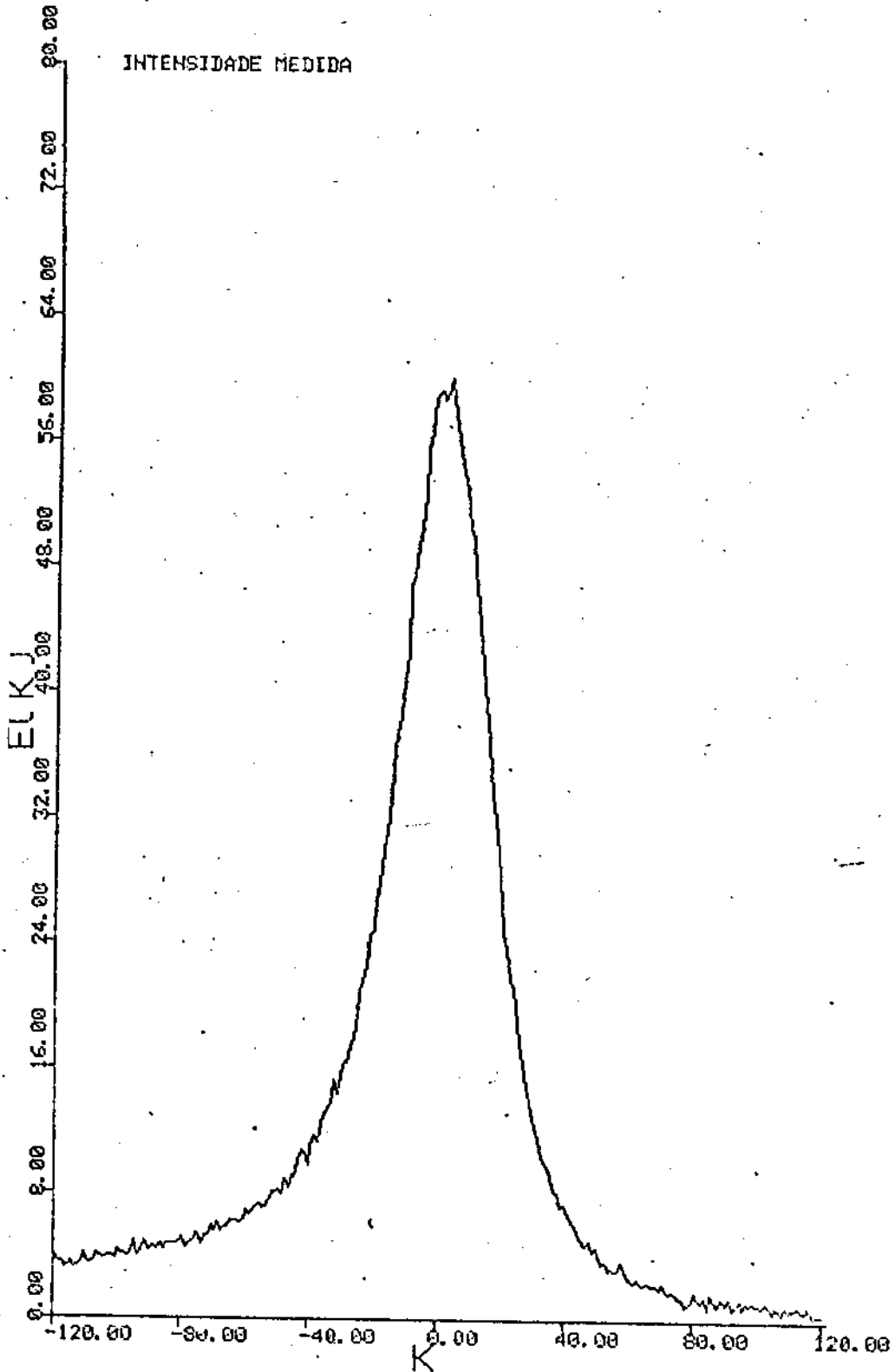


Figura 5.11 (b) - Intensidade desconvolucionada.  $T_s=280\text{ }^\circ\text{C}$  -  
10 at.% F:Sn. Reflexão 200.

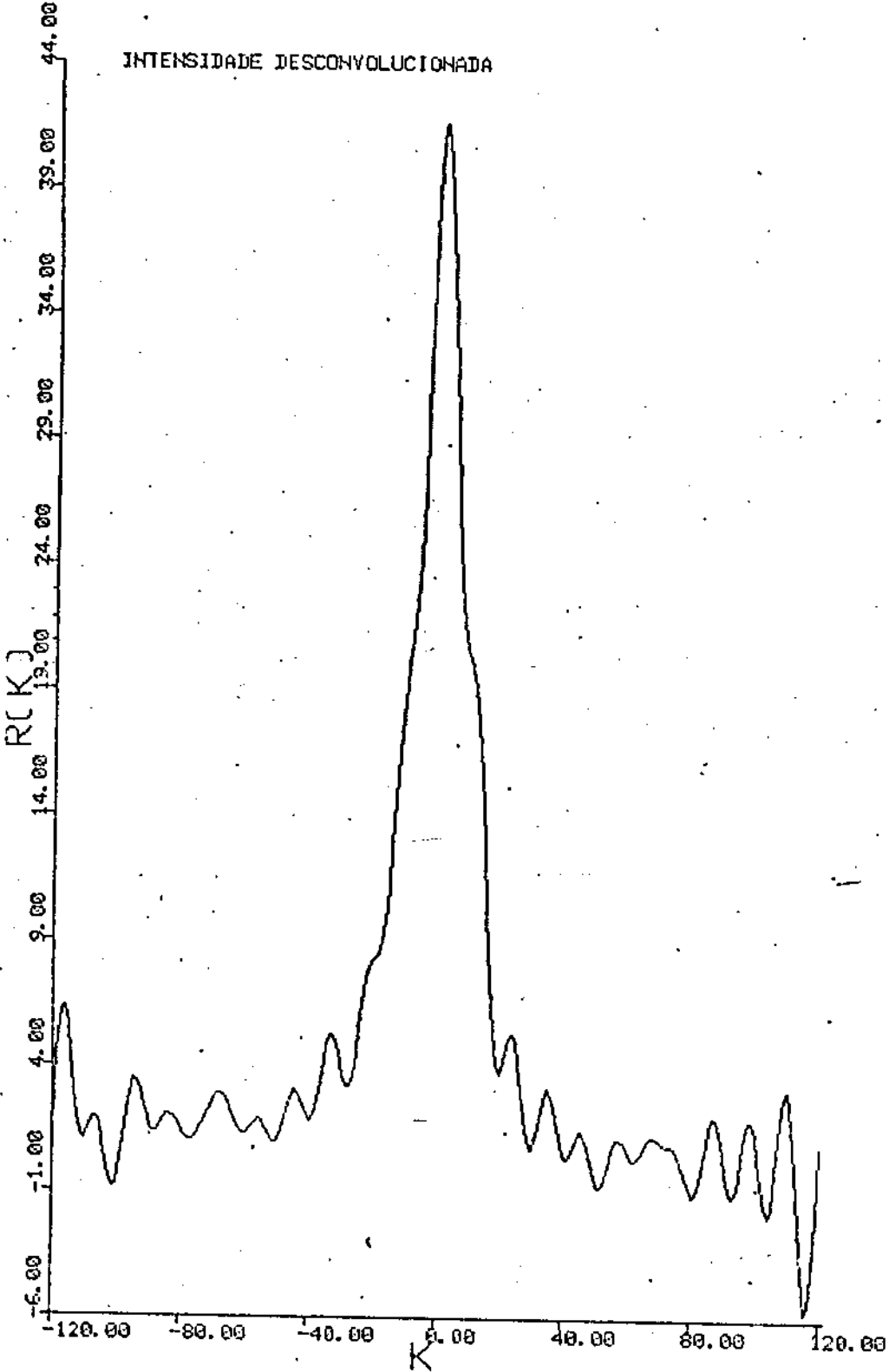


Figura 5.12 (a) - Intensidade medida.  $T_s = 280^\circ\text{C}$  - 10 at.% F:Sn.  
Reflexão 400.

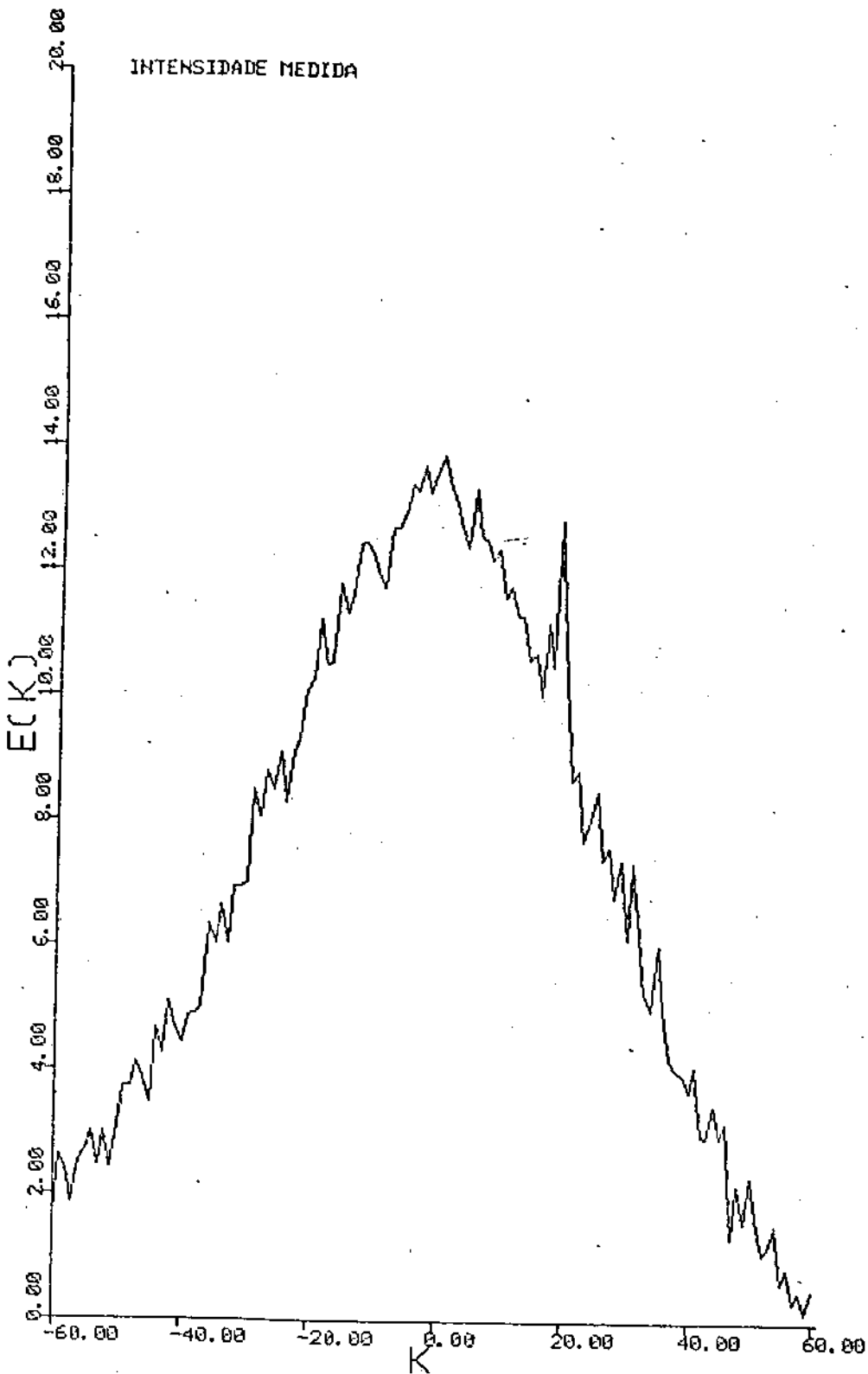


Figura 5.12 (b) - Intensidade desconvolucionada.  $T_s = 280 \text{ }^\circ\text{C}$  -  
10 at.% F:Sn . Reflexão 400.

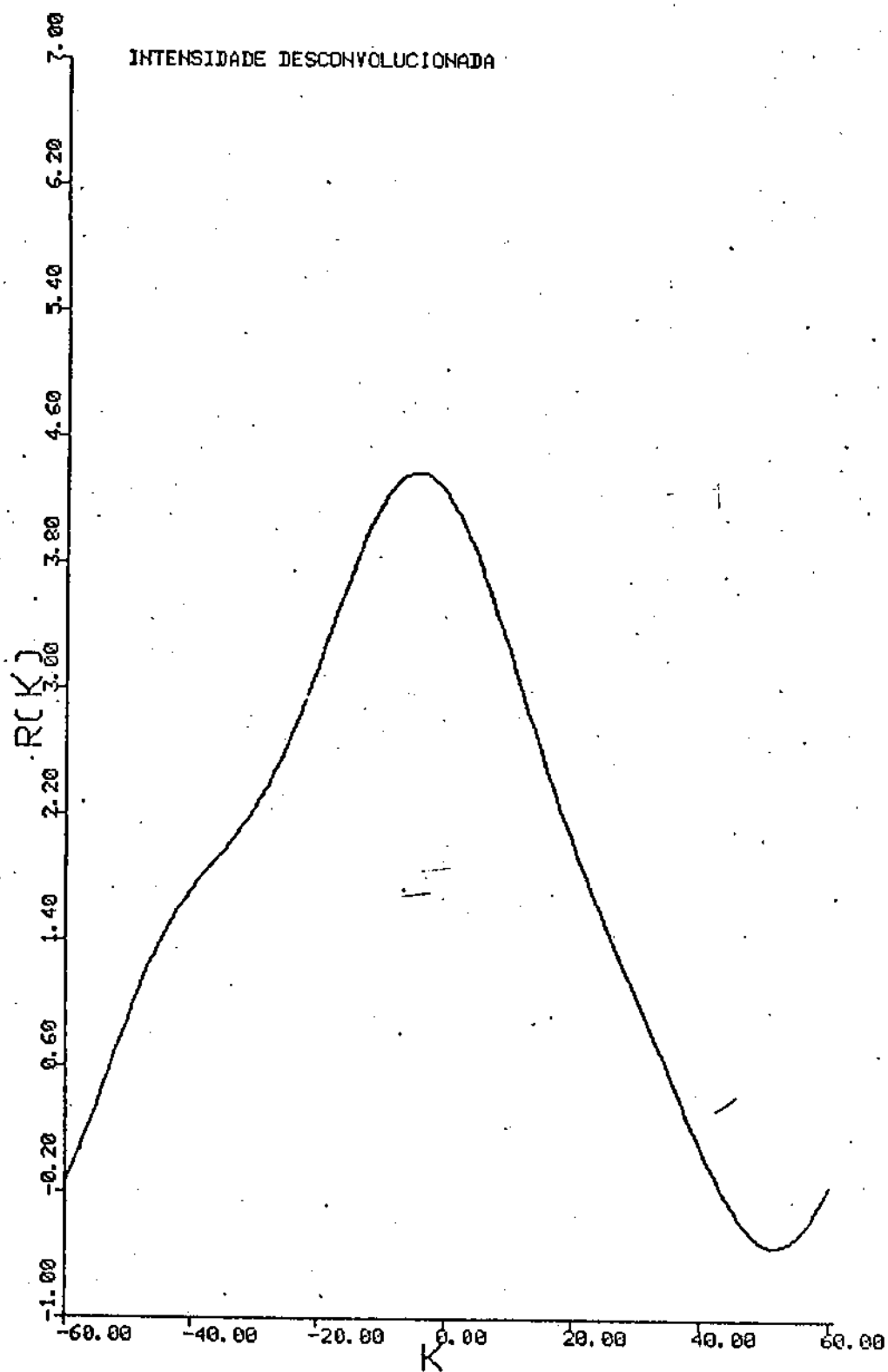


Tabela 5.10

Coeficientes de Fourier calculados para a amostra da série B  
- 40 at. % F:Sn em solução

Reflexão 200

n	1	2	3	4	5	6
$F_r$	0,616	0,468	0,381	0,273	0,196	0,173
$F_i$	-0,141	0,028	-0,070	-0,010	-0,054	0,015

n	7	8	9	10	11
$F_r$	0,147	0,145	0,070	0,031	0,011
$F_i$	-0,051	0,056	-0,084	0,067	-0,072

Erro: 1,7%

Reflexão 400

n	1	2	3
$F_r$	0,296	0,063	0,055
$F_i$	-0,158	0,018	0,036

Erro: 15,9%

Nas Figuras 5.13 (a) e (b) e 5.14 (a) e (b) apresentamos as intensidades medida e desconvolucionada das reflexões 200 e 400, respectivamente, para a amostra da série B depositada com 40 at. % F:Sn em solução.

Determinamos o tamanho de grão  $D_{hkl}$  na direção perpendicular à reflexão 200 com base na largura à meia altura do pico (200) desconvolucionado pelo método de Stokes. A fórmula comumente usada é a fórmula de Scherrer que relaciona

Figura 5.13 (a) - Intensidade medida.  $T_S = 280$  °C.  
40 at.% F:Sn . Reflexão 200.

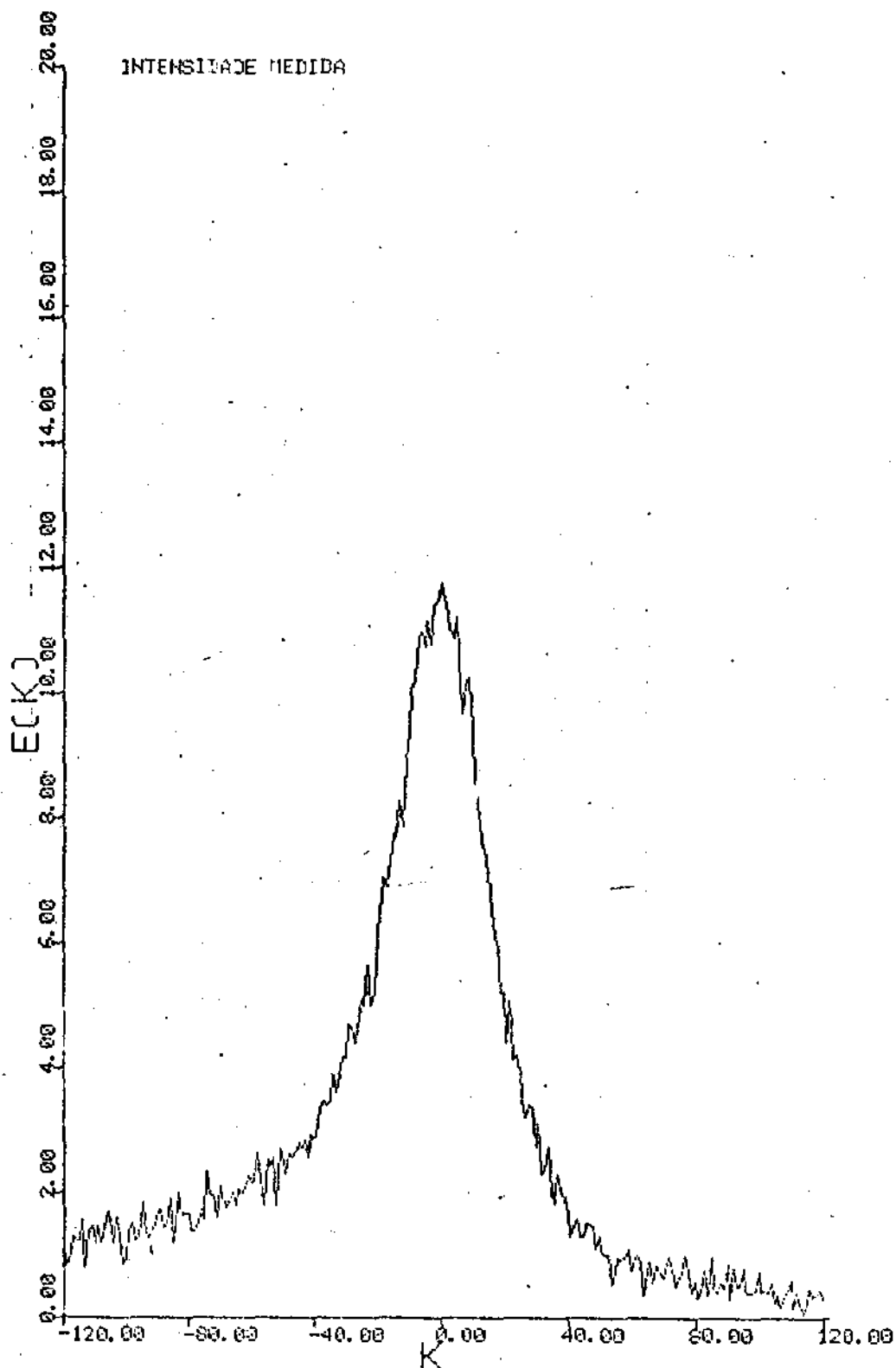


Figura 5.13 (b) - Intensidade desconvolucionada.  $T_s = 280^\circ\text{C}$  -  
40 at.% F:Sn. Reflexão 200.

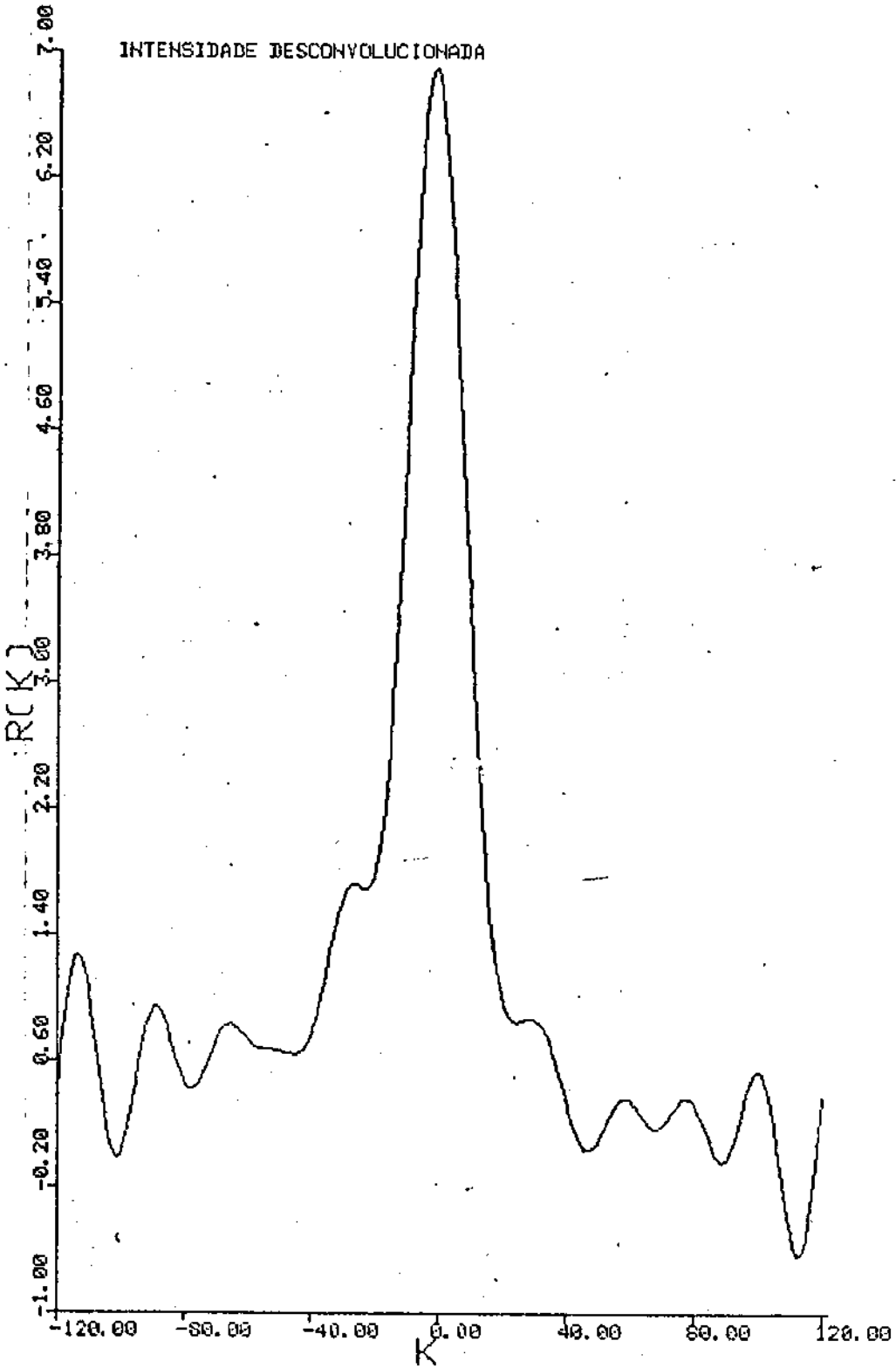


Figura 5.14 (a) - Intensidade medida.  $T_s = 280^\circ\text{C}$ .  
40 at.% F:Sn. Reflexão 400.

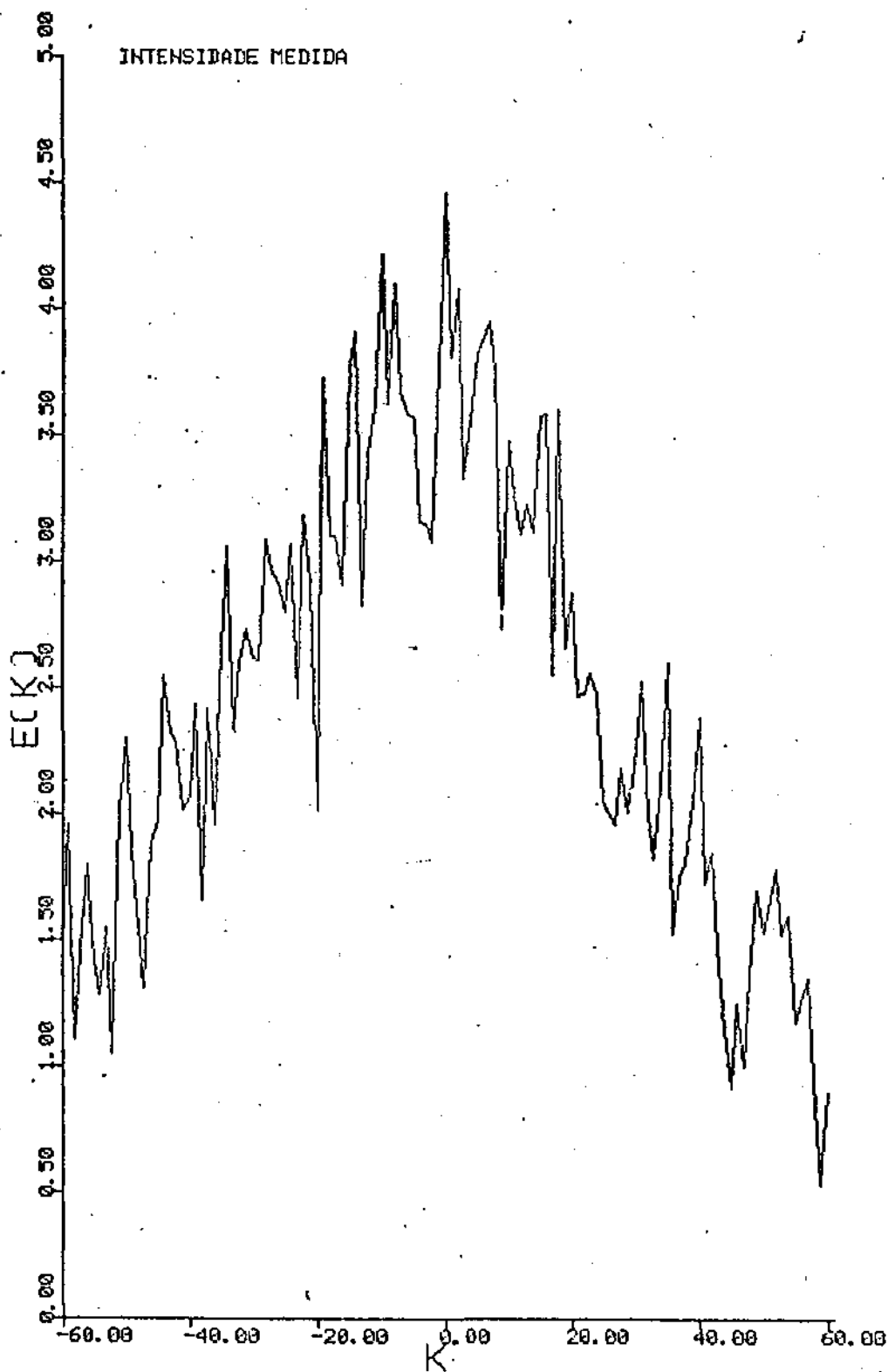
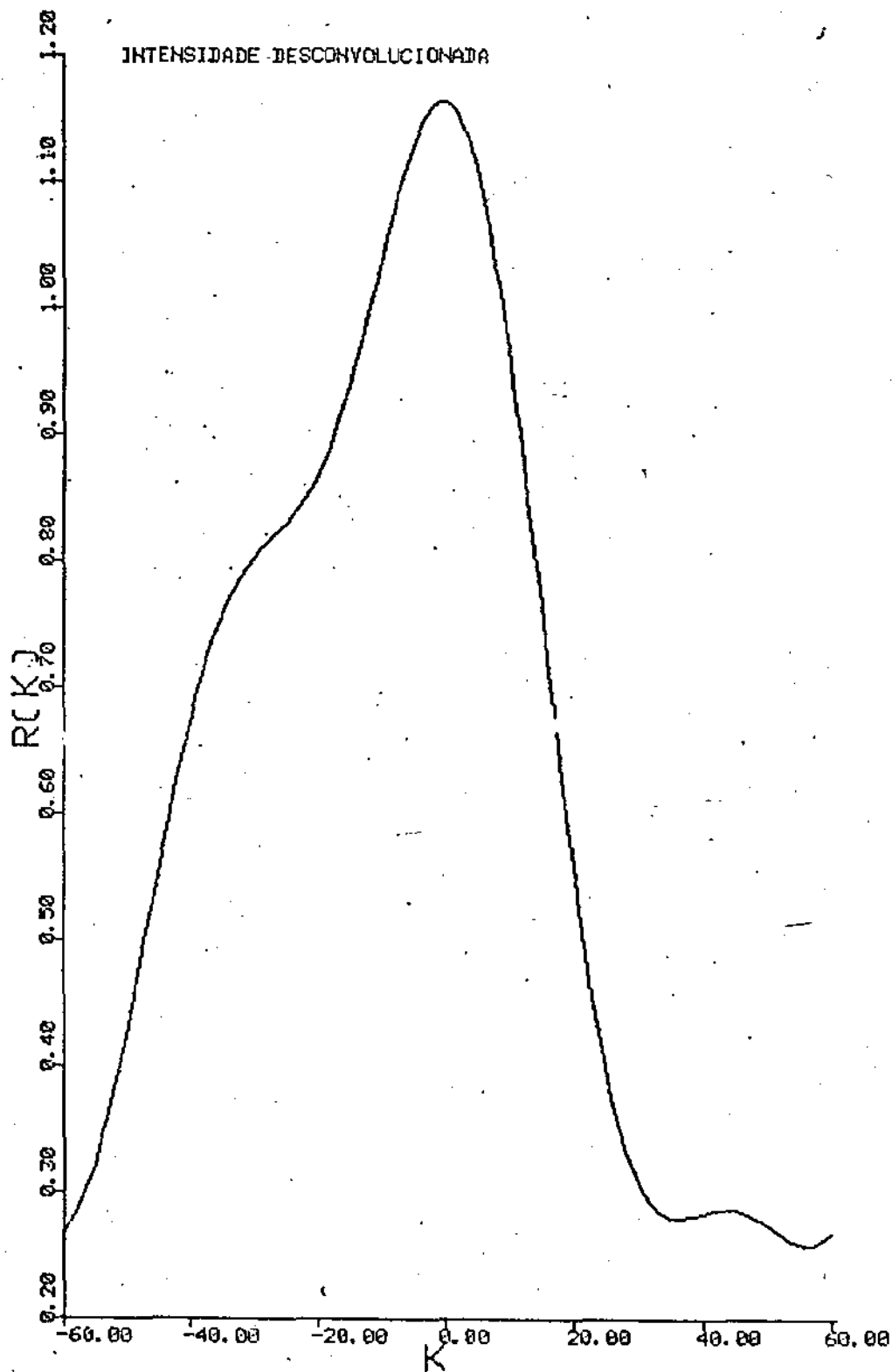




Figura 5.14 (b) - Intensidade desconvolucionada.  $T_s = 280^\circ\text{C}$ .  
40 at.% F:Sn . Reflexão 400.



$D_{hkl}$  com a largura à meia altura do pico  $\beta_{hkl}$  através da expressão (69):

$$D_{hkl} = \frac{0,89 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

onde  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  para o caso da radiação  $\text{CuK}_\alpha$  e  $\theta_{hkl}$  é o ângulo de Bragg da reflexão  $hkl$  correspondente. Para o caso de nossas amostras, tomando  $\beta_{200}$  em graus temos:

$$D_{200} = \frac{0,89 \times 1,5405}{\beta_{200} \times \frac{\pi}{180^\circ} \cos \theta_{200}} = \frac{78,555}{\beta_{200} \cos \theta_{200}} \text{ \AA} \quad (5.30)$$

Aplicando a equação (5.30), utilizando os valores de  $\beta_{200}$  obtidos através do cálculo dos perfis desconvolucionados e  $\theta_{200}$  da tabela 4.26 obtemos os valores apresentados na Tabela 5.11

Tabela 5.11

Tamanho de grão para as amostras da série B calculado com base na fórmula de Scherrer

Amostra	$2\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$D(\text{\AA})$
sem dopar	38,19	0,275	302
2 at.% F:Sn	38,15	0,200	416
10 at.% F:Sn	38,17	0,175	475
40 at.% F:Sn	38,11*	0,230	361

\* valor impreciso

Apesar da imprecisão que carrega este tipo de de terminação de tamanho de grão, podemos verificar que a inser ção de dopante fez aumentar o valor de  $D$ , na direção perpendi cular ao plano 200. Este resultado concorda com nossas me- did as de mobilidade Hall, pois verificamos que a mob ilidade tende a crescer com a dopagem, a qual também provoca um au mento no tamanho de grão. Quando o principal mecanismo de espa lha mento é devido à barreira de potencial nos contornos de grão, a mobilidade cresce com o aumento do tamanho de grão.

## CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos para sua caracterização e análise filmes transparentes e condutores de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  através de uma técnica simples, barata e de fácil transferência tecnológica para a escala industrial. Tais filmes podem ser utilizados em uma extensa gama de aplicações práticas, dentre elas, as conversões fotovoltaica e fototérmica da energia solar.

O objetivo do trabalho era correlacionar as propriedades óticas e elétricas de filmes  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  obtidos por vaporização com suas propriedades estruturais determinadas por difração de raios X. Das análises efetuadas concluimos que:

1) A transmitância de nossas amostras na região do visível está entre 70% e 80%.

- O decréscimo da transmitância na região do infravermelho à medida que se aumenta a concentração de flúor em solução pode ser explicado com base na absorção causada pelo aumento da concentração de portadores livres, o que concorda com resultados anteriormente apresentados na literatura.
- O decréscimo da transmitância na região do visível à medida que se aumenta a concentração de flúor em solução pode ser explicado com base na absorção de portadores livres, na formação de aglomerados maiores de partículas e no aumento da rugosidade da superfície, dando origem a múltiplas reflexões que achatam a curva de transmitância.

- 2) O comportamento do coeficiente de extinção com a dopagem (maior à medida que cresce a concentração de flúor e comprimentos de ondas maiores) é compatível com os resultados das medidas de transmitância e refletância espectrais.
- 3) O índice de refração entre  $1,6 \leq n \leq 2,0$  decresce à medida que cresce o comprimento de onda e não tem nenhum comportamento sistemático com a dopagem.
- 4) A espessura dos filmes varia entre  $0,5 \mu\text{m}$  e  $1,3 \mu\text{m}$ , e é maior para temperaturas maiores de substrato, o que indica um aumento da taxa de crescimento dos filmes.
- 5) Independentemente da temperatura de substrato constata-se que a resistividade dos filmes decresce com o aumento da concentração de flúor em solução, donde concluímos que o dopante é responsável pelo aumento da condutividade elétrica.
- 6) O aumento da resistividade com o aumento da temperatura de substrato indica a formação de um  $\text{SnO}_x$  mais estequiométrico.
- 7) Para temperaturas de substrato inferiores a  $400^\circ\text{C}$  concluímos que o comportamento de nossas amostras é de um semicondutor degenerado do tipo n.
- 8) Para as amostras crescidas sem dopante, a concentração de portadores livres é menor para temperatura de substrato maior, o que concorda com as medidas de resistividade.
- 9) Para as amostras crescidas sem dopante a mobilidade decresce com o aumento da temperatura de substrato ( $T_s \geq 300^\circ\text{C}$ ), o que pode ser atribuído a dois fatores:
  - O aumento da resistividade para  $T_s$  maior.
  - Uma diminuição na concentração de Cl para  $T_s$  maior,

que preferencialmente ocupariam os contornos de grão, passando as armadilhas de portadores aí presentes.

- 10) A baixa mobilidade obtida para a amostra crescida sem dopante com  $T_s = 250^\circ\text{C}$  pode estar associada à presença de uma alta concentração de vacâncias, que se constituem em armadilhas para os portadores livres.
- 11) O fato do raio iônico do cloro ser superior ao raio iônico do oxigênio, o qual é próximo ao raio iônico do flúor, associado ao fato de que a resistividade não decresce para temperaturas menores de substrato, além das análises por espectroscopia Auger não mostrarem uma variação de concentração de Cl com o aumento da concentração de F em solução e os parâmetros de rede de nossas amostras serem menores que os parâmetros de rede do  $\text{SnO}_2$  padrão, indicam que os átomos de Cl devem ocupar preferencialmente as regiões nos contornos de grão ao invés de posições substitucionais de oxigênio na rede do  $\text{SnO}_2$ .
- 12) A concentração de portadores livres das amostras crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  e diferentes concentrações de flúor em solução aumenta com o aumento da concentração de flúor, o que concorda com as medidas de resistividade.
- 13) Devido à imprecisão nas medidas de mobilidade das amostras crescidas com  $T_s = 350^\circ\text{C}$  e diferentes concentrações de flúor em solução podemos apenas inferir que a mobilidade ou é praticamente constante com a dopagem ou cresce muito pouco com o aumento da concentração de dopante, o que pode estar associado a um aumento no tamanho de grão.
- 14) Os cálculos efetuados supondo uma massa efetiva igual a

0,3  $m_e$  indicam que os principais mecanismos de espalhamento associados à mobilidade são nesta ordem: barreira de potencial na região dos contornos de grão, impurezas ionizadas e vibrações óticas da rede.

- 15) A concentração de F e Cl em nossas amostras é menor que 1 at.% provavelmente devido a um escape por decomposição térmica de produtos do  $NH_4F$  e liberação do HCl, o qual é menos crítico para menores temperaturas de substrato.
- 16) Da análise das amostras por espectroscopia SIMS concluímos que a incorporação do dopante é mais efetiva e obedece as relações em solução para as maiores concentrações de flúor (acima de 10 at.% F : Sn em solução).
- 17) Inferimos das medidas de concentração de flúor nas amostras e da concentração de portadores livres que a primeira é menor ou igual à segunda para uma dopagem de até 5 at.% F : Sn em solução e maior para as concentrações mais elevadas, indicando a existência de átomos de flúor inativos.
- 18) O grau de cristalinidade dos filmes depende não somente da temperatura de substrato, mas também do tipo de substrato.
- 19) Como a cinética da reação de formação dos filmes de  $SnO_2$  : F se modifica com a presença do dopante e como parte do material depositado pode se encontrar na fase amorfa à medida que cresce a concentração de dopante na solução e nos filmes, as características observadas nos diagramas de raios X podem ser influenciadas por estes dois fatores.
- 20) Os parâmetros de rede dos nossos filmes são menores que os parâmetros de rede do  $SnO_2$  padrão, não apresentam um comportamento sistemático com a dopagem e são maiores para fil

mes crescidos com maiores temperaturas de substrato, o que concorda com a formação de um material mais estequiométrico com características cristalinas semelhantes às do  $\text{SnO}_2$  padrão.

- 21) O tamanho de grão das amostras crescidas com  $T_s = 280^\circ\text{C}$  é maior para as amostras dopadas que para a amostra sem dopante, o que concorda com uma tendência da mobilidade aumentar à medida que cresce a concentração de flúor nos filmes, fato este já mencionado na literatura.
- 22) O cálculo dos fatores de estrutura associados a uma cela de  $\text{SnO}_2$  puro contendo vacâncias de oxigênio indicam que parte da orientação preferencial de crescimento na direção da reflexão 200 pode estar associada à concentração de vacâncias no material. Este tipo de orientação preferencial é frequentemente apontado na literatura.
- 23) A existência de vacâncias de oxigênio pode dar origem a um excesso de átomos de estanho, que ocupariam posições intersticiais na rede do  $\text{SnO}_2$ . O cálculo dos fatores de estrutura supondo este tipo de configuração são compatíveis com os resultados experimentais.
- 24) Para nossas amostras de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  crescidas sobre o vidro Corning 7059, as principais características observadas nos diagramas de difração de raios X podem ser qualitativamente explicadas com base na hipótese de que os átomos de flúor ocupam posições substitucionais de oxigênio na rede do  $\text{SnO}_2$ . De acordo com os cálculos efetuados para os fatores de estrutura, nós verificamos que seus valores calculados para uma rede de  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ , com F substitucional, variam com o aumento do fator de ocupação dos átomos de flúor da mesma



forma com a qual variam as intensidades experimentais difratadas com o aumento de concentração deste dopante nos filmes. Além disso, considerando-se a existência de vacâncias de oxigênio para o cálculo dos fatores de estrutura obtém-se o efeito oposto ao da inserção de átomos de F nestas mesmas vacâncias, donde concluímos que os átomos do dopante tendem a cancelar a presença de vacâncias na rede.

## APÊNDICE A

Processo de limpeza dos substratos de vidro comercial

- a. limpeza com papel embebido em acetona
- b. 5 minutos em acetona no ultra-som.
- c. troca-se a acetona e deixa-se mais 5 minutos no ultra-som.
- d. 10 minutos em tricloroetileno no ultra-som.
- e. troca-se o tricloroetileno e deixa-se mais 10 minutos no ultra-som.
- f. idem o item c.
- g. 10 minutos em etanol absoluto no ultra-som.
- h. 10 minutos em água destilada e tri-deionizada no ultra-som.
- i. troca-se a água e deixa-se mais 10 minutos no ultra-som.
- j. seca-se com nitrogênio gasoso super seco.

## APÊNDICE B

Espessura e resistividade das amostras da série SB

$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Substrato	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\Omega \text{ cm}$ )
200	vidro	-	-
	7059	-	-
	Si-a	0,70	-
220	vidro	0,64	5,7
	7059	-	$R_s = 7,45 \times 10^3 \Omega^*$
240	vidro	0,40	1,6
	7059	0,39	$2,2 \times 10^{-1}$
	Si-a	0,53	$3,3 \times 10^{-1}$
260	vidro	0,43	$3,8 \times 10^{-2}$
	7059	0,43	$9,3 \times 10^{-3}$
280	vidro	0,92	$3,8 \times 10^{-2}$
	7059	0,93	$1,8 \times 10^{-2}$
	Si-a	1,05	$2,4 \times 10^{-2}$
300	vidro	0,87	$7,1 \times 10^{-3}$
	7059	0,89	$6,4 \times 10^{-3}$
320	vidro	0,88	$5,1 \times 10^{-3}$
	7059	0,91	$4,2 \times 10^{-3}$
	Si-a	1,00	$4,7 \times 10^{-3}$
340	vidro	1,32	$3,6 \times 10^{-3}$
	7059	0,97	$4,1 \times 10^{-3}$

\*  $R_s$  = resistência de folha

## APÊNDICE C

Diagramas de raios X dos padrões fornecidos pela JCPDS<sup>(92)</sup> $\beta$  - Sn\*sistema : tetragonal -  $D_{4h}^{19} : I4/amd$ radiação:  $CuK\alpha_1$  -  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ 

Filtro: Ni

 $a_o = 5,831 \text{ \AA}$        $c_o = 3,182 \text{ \AA}$  $\alpha$ -Sn\*

sistema: cúbico (face centrada)-

-  $O_H^7 : Fd\bar{3}m$ radiação:  $CuK\alpha_1$  -  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ 

Filtro : Ni

 $a_o = 6,489 \text{ \AA}$ 

$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	(hkl)	$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	(hkl)	$2\theta^\circ$
2,915	100	(200)	30,6	3,751	100	(111)	23,7
2,793	90	(101)	32,0	2,294	83	(220)	39,2
2,062	34	(220)	43,9	1,956	53	(311)	46,4
2,017	74	(211)	44,9	1,622	12	(400)	56,7
1,659	17	(301)	55,3	1,489	20	(331)	62,3
1,484	23	(112)	62,5	1,325	21	(422)	71,1
1,458	13	(400)	63,8	1,249	11	(511)	76,2
1,442	20	(321)	64,6	1,1470	6	(440)	84,4
1,304	15	(420)	72,4	1,0968	10	(531)	89,2
1,292	15	(411)	73,2	1,0260	9	(620)	97,3
1,205	20	(312)	79,5	0,9895	4	(533)	102,2
1,0950	13	(501)	89,4	0,9365	3	(444)	110,7
1,0434	3	(103)	95,2	0,9087	7	(711)	115,9
1,0401	5	(332)	95,6	0,8671	13	(642)	125,3
1,0309	2	(440)	96,7	0,8450	12	(731)	131,4
1,0252	2	(521)	97,4				
0,9824	5	(213)	103,3				

+ 12 linhas extras com  $I/I_1 \leq 13\%$ 

\* grande precisão

SnO<sub>2</sub>\*

SnO (160)

sistema: tetragonal - D<sub>4h</sub><sup>14</sup>:P4/mmm

sistema: ortorrômbico - Pbcn

radiação: CuKα<sub>1</sub> - λ = 1,5405 Å

radiação: CuKα - λ = 1,5418 Å

Filtro: Ni

Filtro: Ni

a<sub>0</sub> = 4,738 Å c<sub>0</sub> = 3,188 Åa<sub>0</sub> = 5,00 Å b<sub>0</sub> = 5,72 Å c<sub>0</sub> = 11,2 Å

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	(hkl)	2θ°
3,35	100	(110)	26,59
2,644	80	(101)	33,87
2,369	25	(200)	37,95
2,309	6	(111)	38,97
2,120	2	(210)	42,61
1,765	65	(211)	51,75
1,675	18	(220)	54,75
1,593	8	(002)	57,83
1,498	14	(310)	61,89
1,439	18	(112)	64,72
1,415	16	(301)	65,96
1,322	8	(202)	71,27
1,215	12	(321)	78,68
1,184	4	(400)	81,17
1,155	8	(222)	83,65
1,117	4	(330)	87,19
1,092	8	(312)	89,72
1,081	8	(411)	90,88
1,059	4	(420)	93,33
1,036	4	(103)	96,06

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	(hkl)	2θ°
5,56	10	(002)	15,9
3,71	10	(102)	24,0
3,58	30	(111)	24,9
3,12	100	(112)	28,6
2,86	20	(020)	31,3
2,78	40	(004)	32,2
2,50	30	(200)	35,9
2,25	20	(023)	40,1
1,994	10	(024)	45,5
1,888	20	(220)	48,2
1,857	60	(204)	49,1
1,773	40	(130)	51,5
1,681	30	(223)	54,5
1,662	20	(116)	55,3
1,610	20	(133)	57,2
1,540	30	(312)	60,1
1,429	40	(040)	65,3
1,393	20	(008),(042)	67,2
1,342	10	(043)	70,1
1,251	20	(400)	76,1
1,239	20	-	77,0
1,213	20	-	78,9
1,183	20	-	81,3
1,141	20	-	85,0
1,095	30	-	89,5
1,028	10	-	97,16

+ 11 linhas extras com I/I<sub>1</sub> ≤ 8%

$\beta$  - SnOnão indexado,  $\text{supor } \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ 

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2θ°
3,39	100	26,3
3,00	50	29,8
2,93	50	30,5
2,89	90	30,9
2,67	90	33,6
2,08	10	43,5
2,02	40	44,9
1,773	80	51,5
1,678	20	54,7
1,598	20	57,7
1,499	20	61,9
1,417	20	65,9
1,297	20	72,9
1,206	20	79,5
1,098	20	89,2

Sn<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Composição incerta,  $\text{supor } \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ 

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2θ°
3,28	100	27,2
2,81	45	31,8
2,77	25	32,3
2,71	30	33,1
2,42	15	37,2
2,235	10	40,4
1,825	15	50,0
1,776	10	51,5
1,741	15	52,6
1,67	10	55,0
1,65	10	55,7
1,52	10	61,0

SnO (4T)\*

sistema: tetragonal = P4/nmm

radiação: CuKα<sub>1</sub> -  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ 

Filtro : Ni

a<sub>0</sub> = 3,802 Å      c<sub>0</sub> = 4,836 Å

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	(hkl)	2θ°
4,85	10	(001)	18,3
2,989	100	(101)	29,9
2,688	35	(110)	33,3
2,418	14	(002)	37,2
2,039	<1	(102)	44,4
1,901	14	(200)	47,8
1,797	25	(112)	50,8
1,604	25	(211)	57,4
1,494	12	(202)	62,1
1,484	12	(103)	62,5

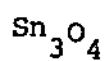
+ 26 linhas extras com I/I<sub>1</sub> ≤ 8%Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

não indexado

radiação: CuKα<sub>1</sub> -  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ 

d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2θ°	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	2θ°
8,17	5	10,8	1,806	40	50,5
3,69	30	24,1	1,767	30	51,7
3,44	5	25,9	1,736	30	52,7
3,29	100	27,1	1,731	5	52,8
2,818	80	31,7	1,719	10	53,2
2,768	50	32,3	1,644	40	55,9
2,711	50	33,0	1,587	5	58,1
2,423	40	37,1	1,570	5	58,8
2,237	30	40,3	1,541	10	60,0
1,845	5	49,4	1,519	40	60,9
1,822	40	50,0	1,463	30	63,5

+ 10 linhas extras com I/I<sub>1</sub> ≤ 30%



supor  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$

sistema : triclinico

$a_0 = 4,86 \text{ \AA}$      $b_0 = 5,88 \text{ \AA}$      $c_0 = 8,20 \text{ \AA}$

$\alpha = 93,00^\circ$      $\beta = 93^\circ 21'$      $\gamma = 91^\circ 0'$

$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	(hkl)	$2\theta^\circ$
8,17	15	(001)	10,8
4,84	30	(01 $\bar{1}$ )	18,3
4,08	5	(002), (101)	21,8
3,30	25	(012)	27,0
2,916	35	(020)	30,7
2,827	15	(02 $\bar{1}$ )	31,6
2,793	30	( $\bar{1}$ 12)	32,0
2,778	5	(1 $\bar{1}$ 2)	32,2
2,721	100	(003), (021)	32,9
2,645	50	(112)	33,9

## APÊNDICE D

Programa de computador utilizado para o cálculo dos fatores de estrutura

```

C          INTENSITY CALCULATION FOR POWDER DIFFRACTION PATTERNS
C          (1969 VERSION)
C          PROGRAM WRITTEN BY K. YVON, P. JELITSCHKO AND E. PANTHE
C          LABORATORY FOR RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER
C          UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA, PHILADELPHIA 19104
DIMENSION O(3000), VH(3000), YK(3000), VL(3000), THE1A(3000), SOMA(3000
1), SOMB(3000), VINT(3000), NA(8), XL(48,8), YL(48,8), ZL(48,8), AAA(8), AA(8)
2, BBB(8), BB(8), CCC(8), DTEMP(8), ELEMT(8), PLAT(100), COMPOD(20), SP(180
3), W(180), FOLCU(8), STRU(3000), SPA(30,8), FPLU(3000), FMUL(3000)
7000 FORMAT(/2//H1 INTENSITY CALCULATION FOR /20A4/)
7001 FORMAT(/25H1 DIFFRACTION PATTERN FOR /20A4, 4H HL*, F8, 5/)
7008 FORMAT(5X, 10F5, 2)
7009 FORMAT(15F5, 2)
7010 FORMAT(A4, F8, 4, 6F10, 5)
7011 FORMAT(/40H COEFFICIENTS FOR ATOMIC SCATTERING FACTOR OF A4, 5F10, 4
1, /7H DTEMP=F10, 5, 30H , OCCUPATION FACTOR (FOCCU) OF THE FOLLOWING P
POSITIONS IS F10, 5, /)
7012 FORMAT(/23H SCATTERING FACTORS OF A4, 34H IN STEPS OF .05= SIN(THE1
1A)/LAMBDA, / 5P15F7, 3, / 5P15F7, 3, /7H DTEMP=F10, 5, 30H , OCCUPATION F
2ACTOR (FOCCU) OF THE FOLLOWING POSITIONS IS F10, 5, BX, /)
7020 FORMAT(3F10, 0)
7021 FORMAT(1X, A4, 1X, 3F10, 5)
7022 FORMAT(1X, A4, 1X, 3F10, 5, 17H +(1/2 1/2 1/2))
7023 FORMAT(1X, A4, 1X, 3F10, 5, 29H +(2/3 1/3 1/3, 1/3 2/3 2/3))
7024 FORMAT(1X, A4, 1X, 3F10, 5, 35H +(1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2))
7025 FORMAT(1X, A4, 1X, 3F10, 5, 15H +(0 1/2 1/2))
7026 FORMAT(1X, A4, 1X, 3F10, 5, 15H +(1/2 0 1/2))
7027 FORMAT(1X, A4, 1X, 3F10, 5, 15H +(1/2 1/2 0))
7049 FORMAT(10X, ' ATOMS IN UNIT CELL: ELEMT(H) NA(H)*NBKA*FOCCU(H)')
7050 FORMAT(35X, A4, 5X, 12, 3H -, 12, 3H +, F8, 4)
7052 FORMAT(F8, 1, 4X, 10A1)
8001 FORMAT(3H A=F9, 5, 3H B=F9, 5, 3H C=F9, 5, 3H D=F9, 5, 4H AL=F8, 5)
8002 FORMAT(3H A=F9, 5, 3H B=F9, 5, 3H C=F9, 5, 4H AL=F8, 5, 9H ANGSTROM)
8003 FORMAT(3H A=F9, 5, 3H B=F9, 5, 4H AL=F8, 5, 9H ANGSTROM)
8005 FORMAT(3H A=F9, 5, 4H AL=F8, 5, 9H ANGSTROM)
8007 FORMAT(3H A=F9, 5, 3H B=F9, 5, 3H C=F9, 5, 7H ALPHA=F9, 5, 3H BETA=F9, 5, 7H
1, GAMMA=F9, 5, 4H AL=F8, 5)
8010 FORMAT(48H SIN= SQUARE= THETA VALUES CALCULATED BETWEEN SL=F7, 4, 7H
1 AND SM=F7, 4, 9X, 0H DULP=, 12, 9X, 0H AGUIN=0PF5, 2, 0X, 0H BGUIN=0PF5, 2)
8011 FORMAT(35H DATA CALCULATED FOR LOW LAUE=SYMMETRY)
8012 FORMAT(39H DATA CALCULATED FOR HIGH LAUE=SYMMETRY)
8029 FORMAT(20A4)
8031 FORMAT(39H SYMMETRY CENTER AT ORIGIN OF UNIT CELL)
8042 FORMAT(19H HK0 ONLY WITH H=2N)
8043 FORMAT(19H HK0 ONLY WITH K=2N)
8044 FORMAT(19H HK0 ONLY WITH H+K=11, 10N)
8047 FORMAT(19H UKL ONLY WITH K=2N)
8048 FORMAT(19H UKL ONLY WITH L=2N)
8049 FORMAT(19H UKL ONLY WITH K+L=11, 10N)
8052 FORMAT(19H HUL ONLY WITH H=2N)
8053 FORMAT(19H HUL ONLY WITH L=2N)
8054 FORMAT(19H HUL ONLY WITH H+L=11, 10N)
8057 FORMAT(19H HML ONLY WITH L=2N)
8058 FORMAT(22H HML ONLY WITH 2H+L=4N)
8060 FORMAT(17H HUU ONLY WITH H=11, 10N)
8063 FORMAT(19H UUU ONLY WITH K=2N)
8065 FORMAT(17H UUL ONLY WITH L=11, 10N)
8061 FORMAT(49H PRIMITIVE BRavaisLATTICE, ALL HKL VALUES ALLOWED)
8062 FORMAT(51H BODYCENTERED BRavaisLATTICE, HKL ONLY WITH H+K+L=2N)
8063 FORMAT(52H RHOMBIC PRISM BRavaisLATTICE, HKL ONLY WITH H+K+L=3N)
8064 FORMAT(54H FACECENTERED BRavaisLATTICE, H, K, L ALL EVEN OR ALL ODD)

```



```

8885 FORMAT(47H A-CENTERED BRAVAISLATTICE,HKL ONLY WITH K+L=2N)
8886 FORMAT(47H B-CENTERED BRAVAISLATTICE,HKL ONLY WITH H+L=2N)
8887 FORMAT(47H C-CENTERED BRAVAISLATTICE,HKL ONLY WITH H+K=2N)
8990 FORMAT(/48H DATA CALCULATED FOR A MONOCLINIC STRUCTURE WITH)
8991 FORMAT(/47H DATA CALCULATED FOR A TRICLINIC STRUCTURE WITH)
8992 FORMAT(/51H DATA CALCULATED FOR AN ORTHORHOMBIC STRUCTURE WITH)
8993 FORMAT(/50H DATA CALCULATED FOR A TRIGONAL STRUCTURE WITH)
8994 FORMAT(/48H DATA CALCULATED FOR A TETRAGONAL STRUCTURE WITH)
8995 FORMAT(/43H DATA CALCULATED FOR A CUBIC STRUCTURE WITH)
8996 FORMAT(/47H DATA CALCULATED FOR A HEXAGONAL STRUCTURE WITH)
8998 FORMAT(100H H K L THETA SIN2*1000 INT.SCALED INTENSITY U
INSCALED /F(HKL)**2 A(HKL) B(HKL) PHA,ANG, MU
2LI LFC)
8999 FORMAT(102H H K L THETA 2THETA D-VALUE SIN - SIN2*1000 H
IK L INTENSITY /F(HKL)**2 A(HKL) B(HKL) PHA,ANG,
2MULT LFC)
9900 FORMAT(21H SOMETHING WENT WRONG)
9997 FORMAT(4I2,2X,7I2,6A,9I2)
9998 FORMAT(F12.0,2F5.0,4I2,2X,2F10.0)
9999 FORMAT(6F10.0)
9900 FORMAT(3I3,2F7.2,F8.4,2X,F6.4,3PF9.2,1X,3I3,6PF11.1,6PF17.1,
10PF12.2,6PF5.3,6PF5.0,6PF9.2)
9901 FORMAT(3I3,F9.2,3PF10.2,6PF10.1,6PF22.1,6PF20.1,6PF14.2,6PF5.3,
10PF5.0,6PF10.2)
PI2=0.2831853
E=2.7182818
FRID=4.73.
999 READ(2,8029,END=907) COMPND
READ(2,9999) A,B,C,ALPHA,BETA,GAMMA
READ(2,9998) NL,SL,SM,NORM,ISCAT,IMAGE,KODLP,AGUIN,BGUIN
READ(2,9997) ISYSTH,IBRAVL,LAQE,ISTMCE,IMKO,IUKL,INOL,IMHL,IHOV,
IUKO,IOOL,NCOMP, (NA(II),II=1,8)
IF((SM.EQ.0.).OR.(SM.GT.0.999))SH=0.999
N=0
ICUN=0
VMXINI=0.
NLINE=0
699 DO 700 M=1,NCOMP
READ(2,7010)ELEM(M),FOCCU(M),AAA(M),AA(M),BBB(M),BB(M),CCC(M),
10TEMP(M)
IF(ISCAT.NE.0) READ(2,7008)(SFA(I,M),I=1,15)
IF(ISCAT.NE.0) READ(2,7009)(SFA(I,M),I=10,30)
NLENA(M)
700 READ(2,7020)(X(I,M),Y(I,M),Z(I,M),I=1,NL)
PRINT 7000,LUMPNO
WLSQ4=NL**2/4.
ASTAR=WLSQ4/A**2
IF((ISYSTH.EQ.1).OR.(ISYSTH.EQ.2).OR.(ISYSTH.EQ.7))
1BSTAR=WLSQ4/B**2
IF(ISYSTH.NE.0) CSTAR=WLSQ4/C**2
DET=PI*ALPHA**2/300.
SINB2=(SIN(DET))**2
COSB=1-COS(DET)
IF(ISYSTH.NE.7)GO TO 201
ALPHA=ALPHA+PI/2/300.
GAMMA=GAMMA+PI/2/300.
SV=(ALPHA+DET+GAMMA)/2.
VOL=2.*A*B*C*SQRT((SIN(SV)*SIN(SV-ALPHA)*SIN(SV-DET)*SIN(SV-GAMMA)))
AST=(A*C*SIN(ALPHA))/VOL
BST=(A*B*SIN(DELTA))/VOL
CST=(A*B*SIN(GAMMA))/VOL

```

```

CUAST*(COSB*COS(GAMM)-COS(ALPH))/(SIN(BET)*SIN(GAMM))
CUBST*(COS(GAMM)*COS(ALPH)-COSB)/(SIN(GAMM)*SIN(ALPH))
CUCST*(COS(ALPH)*COSB-COS(GAMM))/(SIN(ALPH)*SIN(BET))
201 ZH=0.
    ZK=0.
    ZL=0.
100 ZH=ZH+1.
    GU TO(1,2,3,4,5,0,7),1SYSTEM
    1 ZHTEST=(2.0*A*SQRT(SH))/AL
    IF(ZH.LE,ZHTEST) GO TO 205
    ZH=0.
    ZK=ZK+1.
    ZKTEST=(2.0*B*SQRT(SH))/AL
    IF(ZK.LE,ZKTEST) GO TO 1
    IF(ICOR,EW,0) GO TO 203
    ZL=ZL-1.
    GO TO 204
203 ZL=ZL+1.
204 ZLTEST=(2.2*C*SQRT(SH))/AL
    IF(ABS(ZL),LE,ZLTEST) GO TO 1
    IF(ICOR,EW,1) GO TO 202
    ICOR=1
    GO TO 201
205 ATEST=ASTAR*ZH**2/SINB2+BSTAR*ZK**2+CSTAR*ZL**2/SINB2-WLSW4*2,*ZH*
    1ZL=COSB/(A*L*SINB2)
    IF(ATEST,GT,SH) GO TO 100
    IF((ICOR,0,0),OR,((ZH,GT,0.9),AND,(ZL,LT,(-0.9))))GO TO 70
    GO TO 100
202 PRINT 8990
    PRINT 8901,A,B,C,DETA,*L
    GO TO 23
    2 ATEST=ASTAR*ZH**2+BSTAR*ZK**2+CSTAR*ZL**2
    IF(ATEST,LE,SH)GO TO 70
    ZH=0.
    ZK=ZK+1.
    BTEST=BSTAR*ZK**2+CSTAR*ZL**2
    IF(BTEST,LE,SH)GO TO 2
    ZK=0.
    ZL=ZL+1.
    CTEST=CSTAR*ZL**2
    IF(CTEST,LE,SH)GO TO 2
    PRINT 8992
    PRINT 8902,A,B,C,*L
    GO TO 23
    3 ATEST=FRTO+ASTAR*(ZH**2+ZH*ZK+ZK**2)+CSTAR*ZL**2
    IF((ZH,EQ,0.),AND,(ZL,EQ,0.)) GO TO 100
    IF(ATEST,LE,SH)GO TO 210
    ZH=0.
    ZK=ZK+1.
    BTEST=FRTO+ASTAR*ZK**2+CSTAR*ZL**2
    IF(BTEST,LE,SH)GO TO 3
    ZK=0.
    IF(ICOR,EW,0)GO TO 220
    ZL=ZL-1.
    GO TO 221
220 ZL=ZL+1.
221 CTEST=CSTAR*ZL**2
    IF(CTEST,LE,SH)GO TO 3
    IF(ICOR,EW,1)GO TO 211
    ICOR=1
    GO TO 201

```

```

210 IF((ICON.EQ.0).OR.(ZL.LT.(-0.9)).AND.((ZH.NE.0).AND.(ZK.NE.0)))
1)GO TO 70
GO TO 100
211 PRINT 8995
GO TO 71
4 ATESI=ASTAR*(ZH**2+ZK**2)+CSTAR*ZL**2
IF(ATEST.LE.SH)GO TO 70
ZH=ZK+1.
ZK=ZH
BTESI=ASTAR*2.*(ZH**2+CSTAR*ZL**2
IF(BTESI.LE.SH)GO TO 4
ZH=0.
ZK=0.
ZL=ZL+1.
CTESI=CSTAR*ZL**2
IF(CTESI.LE.SH)GO TO 4
PRINT 8996
GO TO 71
5 ATESI=ASTAR*(ZH**2+ZK**2+ZL**2)
IF(ATEST.LE.SH)GO TO 70
ZH=ZK+1.
ZK=ZH
BTESI=ASTAR*(2.*(ZH**2+ZL**2)
IF(BTESI.LE.SH)GO TO 5
ZH=ZL+1.
ZK=ZH
ZL=ZH
CTESI=ASTAR*3.*(ZH**2
IF(CTESI.LE.SH)GO TO 5
PRINT 8995
PRINT 8995,A,NL
GO TO 23
6 ATESI=FRTO*ASTAR*(ZH**2+ZH*ZK+ZK**2)+CSTAR*ZL**2
IF(ATEST.LE.SH) GO TO 70
ZH=ZK+1.
ZK=ZH
BTESI=FRTO*ASTAR*3.*(ZH**2+CSTAR*ZL**2
IF(BTESI.LE.SH)GO TO 6
ZH=0.
ZK=0.
ZL=ZL+1.
CTESI=CSTAR*ZL**2
IF(CTESI.LE.SH)GO TO 6
PRINT 8995
GO TO 71
7 ZHTESI=(2.3*A*SQRT(SH))/NL
IF(ZH.LE.ZHTESI) GO TO 200
ZH=0.
IF(ICON.LT.2)GO TO 212
ZK=ZK-1.
GO TO 213
212 ZK=ZK+1.
213 ZKTESI=(2.3*B*SQRT(SH))/NL
IF(ABS(ZK).LE.ZKTESI) GO TO 7
ZK=0.
IF((ICON.EQ.0).OR.(ICON.EQ.2))GO TO 208
ZL=ZL-1.
GO TO 209
208 ZL=ZL+1.
209 ZLTESI=(2.3*C*SQRT(SH))/NL
IF(ABS(ZL).LE.ZLTESI) GO TO 7

```

```

ICUN=ICUN+1
GO TO(201,201,201,207),ICUN
206 ATEST=WLSWA*((ZH*AS1)**2+(ZK*BST)**2+(ZL*CS1)**2+2.*ZK*ZL*BST*CS1*
ICGAST+2.*ZH*ZL*AST*CS1*CGUST+2.*ZH*ZK*AST*BST*LGUST)
IF(ATEST.GT.SM) GO TO 100
IF(ICUN.EQ.0) GO TO 70
IF(((ZH.EQ.0.).AND.(ZK.EQ.0.)).OR.((ZK.EQ.0.).AND.(ZL.EQ.0.)).OR.
1((ZL.EQ.0.).AND.(ZK.EQ.0.))) GO TO 100
IF((ICUN.EQ.1).AND.(ZL.LT.(-4.9))) GO TO 70
IF(((ICUN.EQ.2).AND.(ZK.LT.(-4.9))).AND.(ZH.GT.4.9)) GO TO 70
IF((ICUN.EQ.3).AND.((ZH+ZK+ZL).NE.0.)) GO TO 70
GO TO 100
207 PRINT B991
PRINT B007,A,B,C,ALPHA,BETA,GAMMA,WL
GO TO 23
70 IF(ATEST.LT.SL) GO TO 100
XH=ZH
XK=ZK
XL=ZL
171 GO TO(90,82,83,84,85,86,87),IBRAVL
82 TESTOR=(XH+XK+XL)/2.
GO TO 89
83 TESTOR=(-XH+XK+XL)/3.
GO TO 89
84 FACEHK=(XH+XK)/2.
IF((AINT(FACEHK)-FACEHK).NE.0.) GO TO 100
85 TESTOR=(XK+XL)/2.
GO TO 89
86 TESTOR=(XH+XL)/2.
GO TO 89
87 TESTOR=(XH+XK)/2.
89 IF((AINT(TESTOR)-TESTOR).NE.0.) GO TO 1000
90 IF(XL.EQ.0.) GO TO (91,105,104,105,102),IHKO
91 IF(XH.EQ.0.) GO TO (92,111,117,111,100),IOKL
92 IF(XK.EQ.0.) GO TO (93,117,116,117,114),IHGL
93 IF(XH.EQ.XK) GO TO (94,120,122),IHML
IF((XK.EQ.XL).AND.(1-YSTN.EQ.0.)) GO TO (94,1201,1221),IHML
94 IF(XH.EQ.0. .AND. XL.EQ.0.) GO TO(95,124,610,124),IHOO
95 IF(XH.EQ.0. .AND. XL.EQ.0.) GO TO(96,128),IOKO
96 IF(XH.EQ.0. .AND. XK.EQ.0.) GO TO(170,130,130,130,010,130),IOOL
GO TO 170
102 FHKU=XH/2.
103 IF(AINT(FHKU)-FHKU)1000,91,1000
104 FHKU=XK/2.
GO TO 103.
105 HKU=HKU
FHKU=(XH+XK)/HKU
GO TO 103
108 FOKL=XK/2.
109 IF(AINT(FOKL)-FOKL)1000,92,1000
110 FOKL=XL/2.
GO TO 109
111 OKL=OKL
FOKL=(XK+XL)/OKL
GO TO 109
114 FHL=XH/2.
115 IF(AINT(FHL)-FHL)1000,93,1000
116 FHL=XL/2.
GO TO 115
117 HOL=HOL
FHL=(XH+XL)/HOL

```

```

GO TO 115
120 FIMHL=XL/2.
121 IF(AINT(FIMHL)-FIMHL)1000,94,1000
122 FIMHL=(2.*XH+XL)/4.
GO TO 121
1201 FIMHL=XH/2.
GO TO 121
1221 FIMHL=(2.*XL+XH)/4.
GO TO 121
124 H00=I*00
FIM00=XH/H00
IF(AINT(FIM00)-FIM00)1000,95,1000
128 F10K0=XK/2.
IF(AINT(F10K0)-F10K0)1000,96,1000
130 D0L=I*0L
F10L=XL/D0L
IF((AINT(F10L)-F10L).NE.0.)GO TO 1000
170 N=N+1
UL(N)=ATEST
YH(N)=XH
YK(N)=XK
YL(N)=XL
J=J+1
JE=JE+1
1000 IF((LAUE.EQ.2).OR.(ZH.EQ.XK))GO TO 100
GO TO (100,100,100,724,725,724,100), 1SYSTM
724 IF((ZH.GT.ZK).AND.(ZK.GT.0.))GO TO 731
GO TO 100
725 IF((ZH.GT.ZK).AND.(ZK.GT.ZL))GO TO 731
GO TO 100
731 TEMP=XH
XH=XK
XK=TEMP.
GO TO 171
71 PRINT 8003,A,C,HL
73 PRINT 8010,SL,SH,KADLP,AGUIN,BCUIN
IF((1SYSTM.GT.3).AND.(1SYSTM.LT.7).AND.(LAUE.EQ.1))PRINT 8011
IF((1SYSTM.GT.3).AND.(1SYSTM.LT.7).AND.(LAUE.EQ.2))PRINT 8012
IF(1BRAVL.EQ.1)PRINT 8881
IF(1BRAVL.EQ.2)PRINT 8882
IF(1BRAVL.EQ.3)PRINT 8883
IF(1BRAVL.EQ.4)PRINT 8884
IF(1BRAVL.EQ.5)PRINT 8885
IF(1BRAVL.EQ.6)PRINT 8886
IF(1BRAVL.EQ.7)PRINT 8887
IF((1MK0.EQ.2).OR.(1MK0.EQ.4))PRINT 8844,1MK0
IF(1MK0.EQ.3)PRINT 8843
IF(1MK0.EQ.5)PRINT 8842
IF((1OKL.EQ.2).OR.(1OKL.EQ.4))PRINT 8849,1OKL
IF(1OKL.EQ.3)PRINT 8848
IF(1OKL.EQ.5)PRINT 8847
IF((1M0L.EQ.2).OR.(1M0L.EQ.4))PRINT 8854,1M0L
IF(1M0L.EQ.3)PRINT 8853
IF(1M0L.EQ.5)PRINT 8852
IF(1HHL.EQ.2)PRINT 8857
IF(1HHL.EQ.3)PRINT 8858
IF(1H00.NE.1)PRINT 8800,1H00
IF(10K0.NE.1)PRINT 8803
IF(100L.NE.1)PRINT 8800,100L
IF(1STRCE.EQ.1)PRINT 8031
79 NBR=1BRAVL

```

```

IF (IDRAVL,GI,4) NDRA=2
PRINT 7049
DO /DY M=1,NDORPU
  IF (FOCCU(M).EQ.0.)FOCCU(M)=1.0
709 PRINT 7050,ELEMT(M),NA(M),NBRA,FOCCU(M)
FORA=NBRA
DO /DI M=1,NDORPU
  IF (ISCAT,EO,0)PRINT 7011,ELEMT(M),AAA(M),AA(M),BBB(M),BB(M),
1000(M),BTEMP(M),FOCCU(M)
  IF (ISCAT,NE,0)PRINT 7012,ELEMT(M),(SFA(I,M),I=1,30),BTEMP(M),FOCCU
1(M)
  NL=NA(M)
  IF (IDRAVL,EW,1) PRINT 7021,(ELEMT(M),X(I,M),Y(I,M),Z(I,M),I=1,NL)
  IF (IDRAVL,EW,2) PRINT 7022,(ELEMT(M),X(I,M),Y(I,M),Z(I,M),I=1,NL)
  IF (IDRAVL,EW,3) PRINT 7023,(ELEMT(M),X(I,M),Y(I,M),Z(I,M),I=1,NL)
  IF (IDRAVL,EW,4) PRINT 7024,(ELEMT(M),X(I,M),Y(I,M),Z(I,M),I=1,NL)
  IF (IDRAVL,EW,5) PRINT 7025,(ELEMT(M),X(I,M),Y(I,M),Z(I,M),I=1,NL)
  IF (IDRAVL,EW,6) PRINT 7026,(ELEMT(M),X(I,M),Y(I,M),Z(I,M),I=1,NL)
701 IF (IDRAVL,EW,7) PRINT 7027,(ELEMT(M),X(I,M),Y(I,M),Z(I,M),I=1,NL)
750 DO BD M=1,J
  NN=M+1
  DO BD M=NN,JJ
  IF ((U(N)-U(M)).LE.0.)GO TO 80
  TEMP=U(N)
  U(N)=U(M)
  U(M)=TEMP
  TEMP=YH(N)
  YH(N)=YH(M)
  YH(M)=TEMP
  TEMP=YK(N)
  YK(N)=YK(M)
  YK(M)=TEMP
  TEMP=YL(N)
  YL(N)=YL(M)
  YL(M)=TEMP
80 CONTINUE
IF (NDRM,EW,1) PRINT 8999
IF (NDRM,NE,1) PRINT 8998
AGUIN=AGUIN+PI2/360.
DO 200 N=1,JJ
  THETA(N)=07.29578+.1JAN(SQRT(U(N)/(1.-U(N)))
  VV=THETA(N)*0.0174533
  SA2=(SIN(VV)/NL)**2
  IF (KUDLP,EO,0)PLG=(1.+(1.-2.*U(N))**2)/(U(N)*SQRT(1.-U(N)))
  IF (KUDLP,EO,1) PLG=1.
  IF (KUDLP,EO,2) PLG=1./((U(N)*SQRT(1.-U(N)))
  IF (KUDLP,EO,3) PLG=(1.+(1.-2.*U(N))**2)*((COS(AGUIN))**2)/
1(U(N)*SQRT(1.-U(N)))
  W=(2.*THETA(N)-00.11K)+0.0174533
  IF (KUDLP,EO,4) PLG=(1.+(1.-2.*U(N))**2)*((COS(AGUIN))**2)/
1((SQRT(U(N)))*COS(W)+SIN(2.*VV))
  GO TO(001,002,003,004,005,006,002),ISYSM
501 IF ((YK(N).EQ.0.)OR((YH(N).EQ.0.)AND.(YL(N).EQ.0.)))GO TO 002
004 FMULTI=4.0
  GO TO 030
002 IF (YH(N).EQ.0.)IF (YK(N))010,002,001
  IF (YK(N).EQ.0.)GO TO 001
  IF (YL(N).EQ.0.)GO TO 004
006 FMULTI=8.0
  GO TO 030
501 IF (YL(N))010,002,004

```

```

503 IF((YH(N).EQ.0.).AND.(YK(N).EQ.0.)) GO TO 602
606 FMULTI=6.0
GO TO 532
604 IF((YH(N)=YK(N)).EQ.0.)IF(YH(N))010,002,552
IF(YK(N).EQ.0.)GO TO 552
IF(YL(N).EQ.0.)IF(LAUE=1) 010,004,008
IF(LAUE.EQ.1) GO TO 608
FMULTI=10.
GO TO 530
552 IF(YL(N))010,004,008
505 IF((YH(N)=YK(N)).EQ.0.)IF(YL(N))010,012,554
IF((YL(N).EQ.0.).AND.(LAUE.EQ.2))IF(YK(N)) 010,000,024
IF((YL(N).EQ.0.).AND.(LAUE.EQ.1))IF(YK(N)) 010,000,012
IF((YK(N)=YL(N)).EQ.0.).OR.(LAUE.EQ.1)) GO TO 624
FMULTI=40.
GO TO 530
554 IF(YH(N)=YL(N))010,008,024
506 IF((YH(N)=YK(N)).EQ.0.)IF(YH(N))010,002,553
IF(YK(N).EQ.0.)GO TO 553
IF((YL(N).EQ.0.).AND.(LAUE.EQ.1))GO TO 606
IF((YL(N).EQ.0.).OR.(LAUE.EQ.1)) GO TO 612
624 FMULTI=24.0
GO TO 530
553 IF(YL(N))010,006,012
602 FMULTI=2.0
GO TO 530
612 FMULTI=12.0
530 SUMA(N)=K.
SUMB(N)=W.
DO /03 M=1, NCOMP
SMA=0.
SMB=0.
NL=NA(M)
DO /04 I=1, NL
ANG=PI/2+(YH(N)*X(I,M)+YK(N)+Y(I,M)+YL(N)*Z(I,M))
SMA=SMA+COS(ANG)
IF(ISTY=CE.EQ.1) GO TO /04
SMB=SMB+SIN(ANG)
704 CONTINUE
FSCAT=AAA(N)*E**(-AA(M)*SX2)+BBB(M)*E**(-BB(M)*SX2)+CCC(M)
IF(ISCAT.EQ.0) GO TO /02
FL=(SQRT(SX2))/1.00,1.0
IFL=FL
FPL=FL*FLUAT(IFL)
FSCAT=SFA(IFL,M)+(SFA(IFL+1,M)-SFA(IFL,M))*FPL
FSMOD=FSCAT*FUCCU(M)*E**(-BTEMP(M)*SX2)
702 SUMA(N)=SUMA(N)+SMA*FSMOD
SUMB(N)=SUMB(N)+SMB*FSMOD
703 CONTINUE
SUMA(N)=FORA*SUMA(N)
SUMB(N)=FORA*SUMB(N)
FPLG(N)=PLG
FMUL(N)=FMULTI
STRU(N)=SUMA(N)**2+SUMB(N)**2
VINT(N)=PLG*FMULTI+STRU(N)
200 VMAXIN=AMAX1(VMAXINT,VINT(N))
DO /05 N=1, JJ
735 IM=YH(N)
IK=YK(N)
IL=YL(N)
DVAL=NL/(2.*SQRT(U(N)))

```

```

    THETA2=2.*THEJA(N)
    PRPIN=(VINT(N)*1000./VMXINT
    VVV=U(N)
    SQURO=(VVV)**0.5
    SUMA=SUMA(N)
    SUMBN=SUMB(N)
    PHANG=0.0
    IF((SUMA.NE.0.).OR.(SUMBN.NE.0.))
    1PHANG=(ATAN2(SUMBN,SUMA))*300./PI2
712 NLINE=NLINE+1
    IF(NLINE.NE.00)GO TO 711
    IF(SUMN.EQ.1) PRINT 0999
    IF(NORM.NE.1) PRINT 0998
    NLINE=0
711 IF(NORM.EQ.1) GO TO 714
713 PRINT 9001, IH, IK, IL, THETA(N), Q(N), PRPINT, VINT(N), STRU(N), SUMA(N),
    1SUMBN(N), PHANG, FMUL(N), FPLG(N)
    GO TO 705
714 PRINT 9000, IH, IK, IL, THETA(N), THETA2, UVAL, SQURO, U(N), IH, IK, IL,
    1PRPIN, STRU(N), SUMA(N), SUMB(N), PHANG, FMUL(N), FPLG(N)
705 CONTINUE
    IF(IMAGE.EQ.0)GO TO 998
    VMXINT=0.
    PRINT 7001, COMPO, XL
    DATA STAR, BLANK/1H*, 1H /
    N(1)=AINT(57.29578*ATAN(SQRT(SL/(1.-SL))))
    KK=(AINT(07.29570*ATAN(SQRT(SH/(1.-SH))))-N(1))*2.+1.
    DO 800 K=1, KK
    SP(K)=0.
    IF(K.NE.1) A(K)=N(K-1)+0.5
    DO 800 N=1, JJ
    IF((THETA(N).GE.N(K)).AND.(THETA(N).LT.(N(K)+0.5))) SP(K)=SP(K)+
    1VINT(N)
800 VMXINT=MAX1(VMXINT, SP(K))
    DO 804 K=1, KK
    NSPIEL=(SP(K)-1000.)/(VMXINT*10.0)
    DO 802 MP=1, 100
802 PLAY(MP)=BLANK
    IF(NSPIEL.EQ.0) GO TO 804
    DO 803 MP=1, NSPIEL
803 PLAY(MP)=STAR
804 PRINT 7002, N(K), (PLAY(MP), MP=1, NSPIEL)
    GO TO 998
610 PRINT 9900
998 GO TO 999
997 CALL EXIT
    END

```



## APÊNDICE E

Saída típica do programa de computador do Apêndice D.

SnO<sub>2</sub> padrão (sem monocromador)

INTENSITY CALCULATION FOR DIOXIDO DE ESTANHO DOPADO COM CLORO E FLUOR 6 ATOMOS/CELA ESTRUTURA TETRAGONAL

DATA CALCULATED FOR A TETRAGONAL STRUCTURE WITH  
 A= 4.7327, C= 3.1003, L= 1.0617, ANGSTROM  
 SIN<sup>2</sup>SYMMET-THETA VALUES CALCULATED BETWEEN SL= 0.0000 AND SH= 0.6000 KODLP= 0 AGLIN= 0.00 BGLIN= 0.00  
 DATA CALCULATED FOR HIGH LAMBDA-SYMMETRY  
 PRIMITIVE BRAVAISLATTICE, ALL HKL VALUES ALLOWED

OKL ONLY WITH K+L=2N  
 HOK ONLY WITH H=2N  
 OKO ONLY WITH K=2N  
 UOL ONLY WITH L=2N

SYMMETRY CENTER AT ORIGIN OF UNIT CELL  
 ATOMS IN UNIT CELL ELEMENT(M) NA(M)\*NBRA\*FOCCU(M)  
 SN 2 \* 1 \* 1.00  
 U 4 \* 1 \* 1.00

SCATTERING FACTORS OF SN IN STEPS OF .05\*SIN(THETA)/LAMBDA  
 0.000 49.020 46.490 43.960 41.430 37.300 34.780 32.410 30.260 28.420 26.600 25.000 0.000 0.000 0.000  
 2.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

BTEMP= 0.93000 , OCCUPATION FACTOR (FOCCU) OF THE FOLLOWING POSITIONS IS 1.00000

SN 0.00000 0.00000 0.00000  
 SN 0.50000 0.50000 0.50000

SCATTERING FACTORS OF O IN STEPS OF .05\*SIN(THETA)/LAMBDA  
 0.000 7.800 7.250 6.480 5.030 4.810 4.090 3.490 3.010 2.650 2.340 2.000 0.000 0.000 0.000  
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

BTEMP= 0.96000 , OCCUPATION FACTOR (FOCCU) OF THE FOLLOWING POSITIONS IS 1.00000

O 0.00000 0.00000 0.00000  
 O 0.00000 0.00000 0.00000  
 O 0.00000 0.00000 0.00000  
 O 0.00000 0.00000 0.00000

H	K	L	TETA	2TETA	D-TETA	Q-VALUE	SIN	SIN <sup>2</sup> 2θ	M	K	L	INTENSITY	I/I <sub>max</sub>	(H(KL))/λ <sup>2</sup>	A(HKL)	B(HKL)	PMA.ANG.	MULT	LPG
1	1	1	19.36	26.61	3.3498	0.2241	52.96	52.96	1	1	0	146.6	7756.6	7756.6	88.64	0.00	0.000	4.	34.92
1	0	1	10.95	33.93	2.6639	0.2916	65.10	65.10	1	0	1	777.3	5803.4	5803.4	71.16	0.00	0.000	8.	28.77
2	0	0	15.99	37.98	2.3086	0.3264	135.91	135.91	2	0	0	210.4	3617.8	3617.8	67.15	0.00	0.000	4.	16.19
1	1	1	19.50	39.01	2.3339	0.3339	111.48	111.48	1	1	1	30.4	322.4	322.4	17.95	0.00	100.000	8.	15.26
2	1	0	21.34	42.67	2.1186	0.3639	132.39	132.39	2	1	0	12.7	137.8	137.8	11.74	0.00	0.000	8.	12.49
2	1	1	25.91	51.82	1.7662	0.4369	197.91	197.91	2	1	1	569.1	4952.4	4952.4	70.37	0.00	0.000	16.	8.85
2	2	0	27.40	54.81	1.6749	0.4632	211.82	211.82	2	2	0	136.6	5291.1	5291.1	72.74	0.00	0.000	4.	7.98
2	2	2	28.94	57.87	1.5932	0.4838	234.12	234.12	0	2	2	67.7	5856.3	5856.3	70.53	0.00	0.000	2.	6.26
3	1	0	31.97	61.96	1.4981	0.5146	264.78	264.78	3	1	0	123.0	3148.6	3148.6	55.75	0.00	0.000	8.	5.38
2	2	1	31.33	62.66	1.4825	0.5274	270.35	270.35	2	2	1	1.2	31.6	31.6	50.82	0.00	100.000	8.	5.24
1	1	2	32.40	64.79	1.4388	0.5358	287.66	287.66	1	1	2	128.3	3501.7	3501.7	59.68	0.00	0.000	8.	4.87
3	0	1	33.11	66.22	1.4149	0.5448	290.83	290.83	3	0	1	161.0	4653.0	4653.0	68.21	0.00	0.000	8.	4.68
3	1	1	34.65	68.31	1.3657	0.5600	323.38	323.38	3	1	1	1.7	26.7	26.7	5.17	0.00	0.000	16.	4.23
2	0	2	35.97	71.94	1.3226	0.5831	341.01	341.01	2	0	2	62.9	2132.5	2132.5	40.18	0.00	0.000	8.	3.99
3	2	0	39.32	71.85	1.3139	0.5867	344.21	344.21	3	2	0	8.4	12.0	12.0	1.47	0.00	100.000	8.	3.94
2	1	2	37.20	74.51	1.2733	0.6254	306.49	306.49	2	1	2	2.3	42.4	42.4	0.51	0.00	0.000	16.	3.67
3	2	1	39.39	76.78	1.2147	0.6346	432.74	432.74	3	2	1	97.1	1909.8	1909.8	44.38	0.00	0.000	16.	3.33
4	0	0	41.61	81.22	1.1243	0.6529	423.65	423.65	4	0	0	30.8	2821.1	2821.1	51.20	0.00	0.000	4.	3.18
2	2	2	41.96	83.79	1.1544	0.6678	445.92	445.92	2	2	2	65.7	2916.7	2916.7	54.01	0.00	0.000	8.	3.05
4	1	0	42.14	84.28	1.1490	0.6715	452.12	452.12	4	1	0	1.6	72.2	72.2	8.50	0.00	100.000	8.	3.03
3	3	0	43.06	87.32	1.1160	0.6974	476.60	476.60	3	3	0	31.4	2921.1	2921.1	54.85	0.00	0.000	4.	2.91
3	1	2	44.94	89.67	1.0914	0.7263	496.68	496.68	3	1	2	79.7	1974.1	1974.1	43.64	0.00	0.000	16.	2.83
4	1	1	49.56	92.99	1.0870	0.7132	508.05	508.05	4	1	1	85.8	2061.4	2061.4	46.46	0.00	0.000	16.	2.81
4	2	0	48.09	93.39	1.0593	0.7277	529.56	529.56	4	2	0	39.6	1939.7	1939.7	44.84	0.00	0.000	8.	2.76
3	3	1	47.01	94.03	1.0536	0.7316	535.13	535.13	3	3	1	5.1	3.3	3.3	1.82	0.00	100.000	8.	2.75
1	0	3	49.75	96.11	1.0364	0.7438	553.21	553.21	1	0	3	34.2	1091.7	1091.7	41.13	0.00	0.000	8.	2.73
3	2	2	49.51	98.11	1.0137	0.7605	578.31	578.31	3	2	2	0.2	5.5	5.5	2.35	0.00	100.000	16.	2.73
1	1	3	49.59	99.17	1.0125	0.7614	579.68	579.68	1	1	3	0.9	43.2	43.2	0.57	0.00	100.000	8.	2.73
4	2	1	50.67	100.15	1.0052	0.7669	588.08	588.08	4	2	1	0.9	23.1	23.1	4.81	0.00	0.000	16.	2.73

DIFFRACTION PATTERN FOR DIOXIDO DE ESTANHO UCPADO COM CLORO E FLUOR 6 ATOMOS/CELA ESTRUTURA TETRAGONAL ML# 1.54179

0.0  
1.5  
1.0  
1.5  
2.0  
2.5  
3.0  
3.5  
4.0  
4.5  
5.0  
5.5  
6.0  
6.5  
7.0  
7.5  
8.0  
8.5  
9.0  
9.5  
10.0  
10.5  
11.0  
11.5  
12.0  
12.5  
13.0  
13.5  
14.0  
14.5  
15.0  
15.5  
16.0  
16.5  
17.0  
17.5  
18.0  
18.5  
19.0  
19.5  
20.0  
20.5  
21.0  
21.5  
22.0  
22.5  
23.0  
23.5  
24.0  
24.5

.....

.....

.....

.....

.....

```

25.0 *****
25.5 *****
26.0 *****
26.5 *****
27.0 *****
27.5 *****
28.0 *****
28.5 *****
29.0 *****
29.5 *****
30.0 *****
30.5 *****
31.0 *****
31.5 *****
32.0 *****
32.5 *****
33.0 *****
33.5 *****
34.0 *****
34.5 *****
35.0 *****
35.5 *****
36.0 *****
36.5 *****
37.0 *****
37.5 *****
38.0 *****
38.5 *****
39.0 *****
39.5 *****
40.0 *****
40.5 *****
41.0 *****
41.5 *****
42.0 *****
42.5 *****
43.0 *****
43.5 *****
44.0 *****
44.5 *****
45.0 *****
45.5 *****
46.0 *****
46.5 *****
47.0 *****
47.5 *****
48.0 *****
48.5 *****
49.0 *****
49.5 *****
50.0 *****

```

## APÊNDICE F

Programa utilizado no cálculo da desconvolução dos perfis de linha - Método de Stokes .

```

C      DESCONVOLUCAO PELO METODO DE STOKES
      DIMENSION TETA(400),E(400),P(400),R(400),RR(400),RI(400),EC(400)
      L=120
      EO=0.
      PO=0.
      DO 1 I=1,L+1
      READ(2,*) E(I),P(I)
      EO=EO+E(I)
      PO=PO+P(I)
1      CONTINUE
      WRITE(8,80)
80     FORMAT(3(10X,'E(I)',0X,'P(I)',1X)/)
      WRITE(8,20) (E(I),P(I),I=1,L+1)
20     FORMAT(3(9X,P0,2,0X,P0,2)/)
      RO=EO/PO
      WRITE(8,60) EO,P0,RO
60     FORMAT(1X,'EO=',F10.4,4X,'PO=',F10.6,4X,'RO=',F10.6,/)
      N=1
2      K=L/2
      E1=0.
      E2=0.
      P1=0.
      P2=0.
      DO 3 I=1,L+1
      ALFA=2.*3.1416*FLOAT(K+N)/FLOAT(L)
      E1=E1+E(I)*COS(ALFA)
      E2=E2+E(I)*SIN(ALFA)
      P1=P1+P(I)*COS(ALFA)
      P2=P2+P(I)*SIN(ALFA)
      K=K+1
3      CONTINUE
      WRITE(8,40) E1,E2,P1,P2
40     FORMAT(1X,'E1=',F10.4,4X,'E2=',F10.4,4X,'P1=',F10.4,4X,'P2=',F10.4,/)
      D=P1**2+P2**2
      RR(N)=(E1*P1+E2*P2)/D
      RI(N)=(E2*P1-E1*P2)/D
      IF (RR(N).LT.0.0) GO TO 6
      WRITE(8,30) RR(N),RI(N)
30     FORMAT(1X,'RR(N)=',F10.6,4X,'RI(N)=',F10.6,/)
      N=N+1
      GO TO 2
6      NMAX=N+1
C
C      COEFICIENTES DE FOURIER NORMALIZADOS
      DO 21 N=1,NMAX
      A=RR(N)/EO
      B=RI(N)/RO
      WRITE(8,31) N,A,B
31     FORMAT(1X,'N=',12,4X,'A=',F10.6,4X,'B=',F10.6,/)
21     CONTINUE
C
      K=L/2
      DO 4 I=1,L+1
      TETA(I)=FLOAT(K)
      R(I)=0.
      DO 5 N=1,NMAX
      ALFA=2.*3.1416*FLOAT(K+N)/FLOAT(L)
      R(I)=R(I)+2.*(RR(N)*COS(ALFA)+RI(N)*SIN(ALFA))
5      CONTINUE
      R(I)=R(I)+RO
      K=K+1

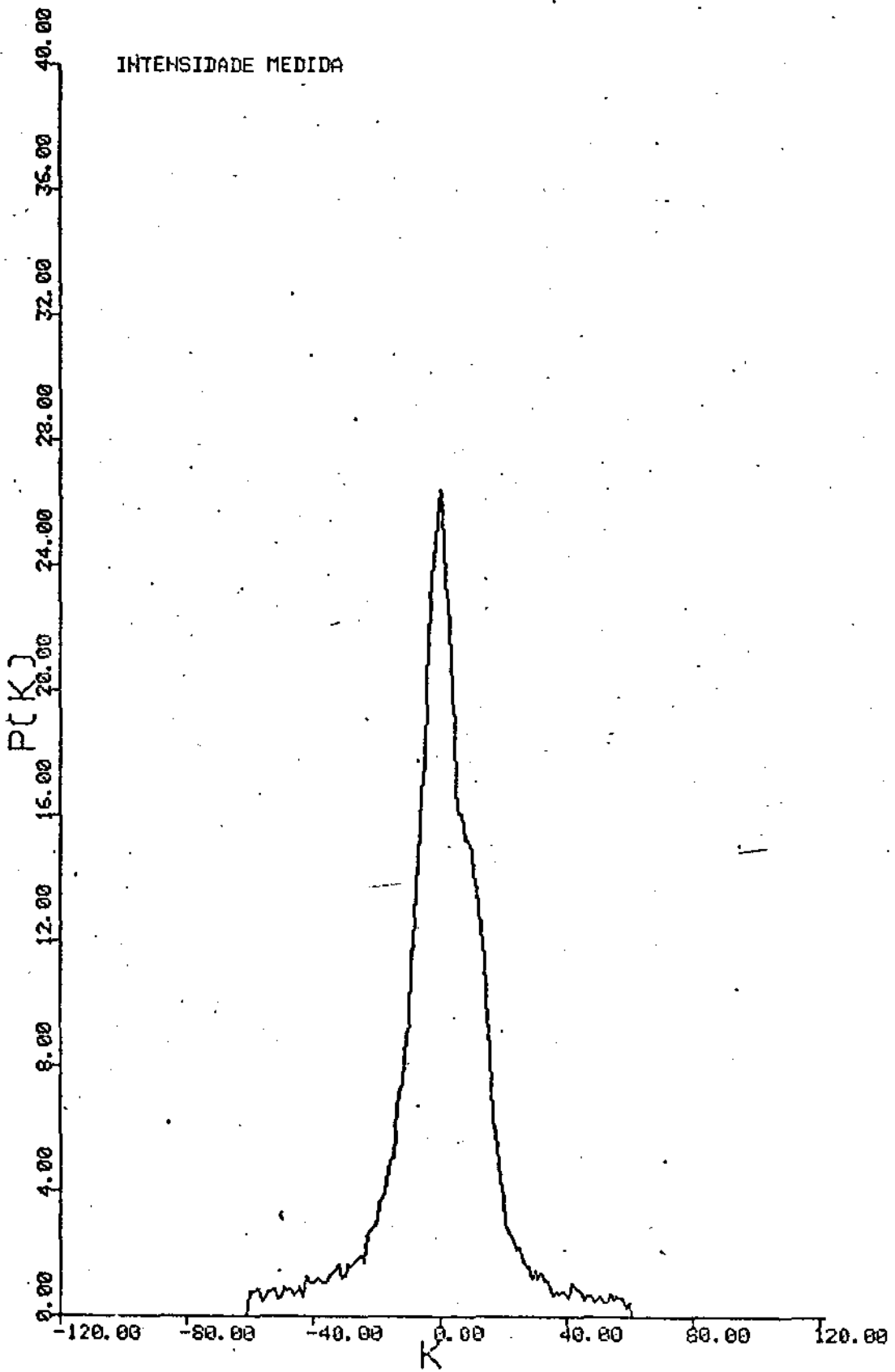
```

```

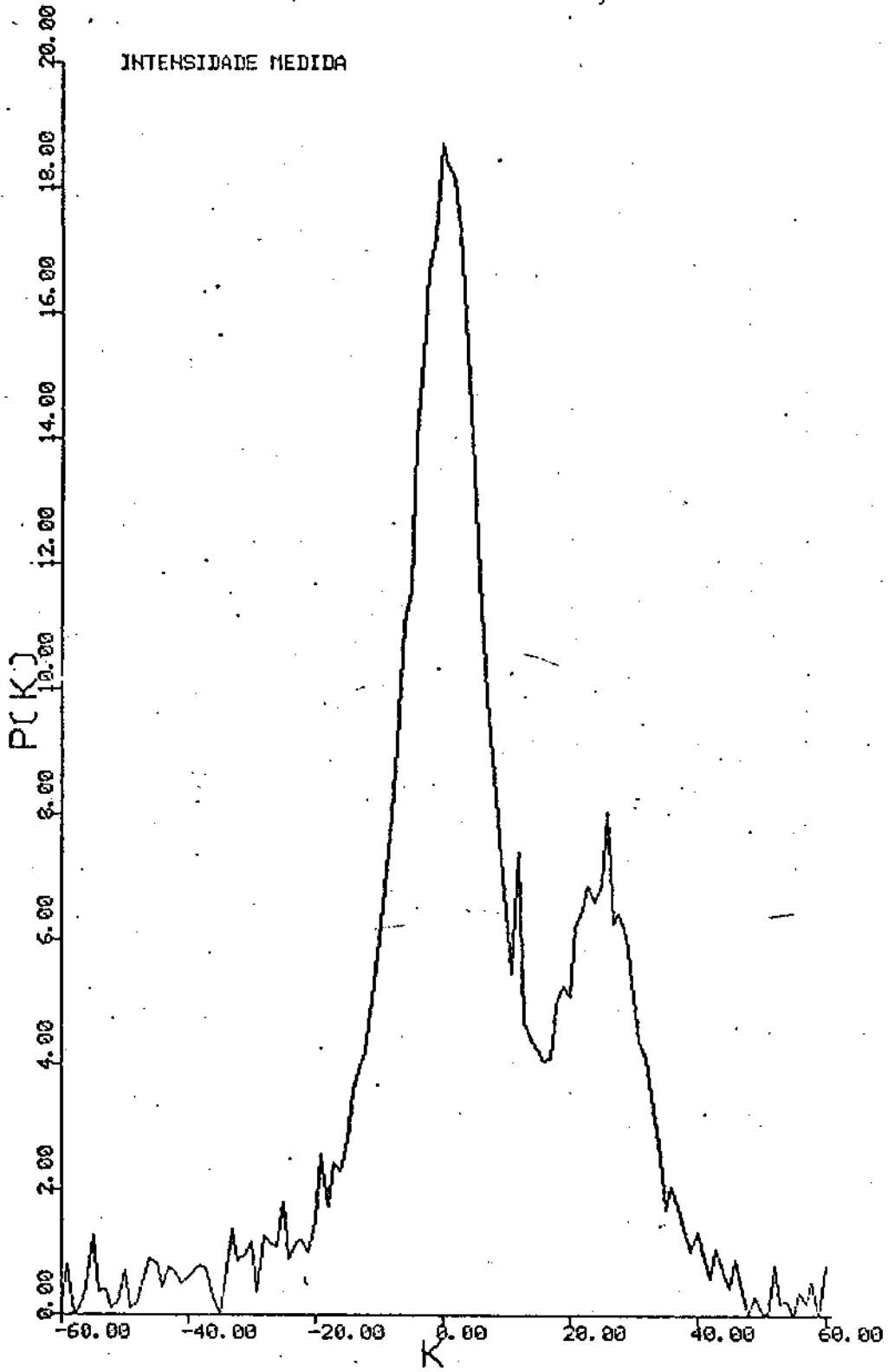
4      CONTINUE
      MAXI=L+1
      WRITE(8,51)
51     FORMAT(10X,'R(I),/')
      WRITE(8,50) (R(I),I=1,L+1)
50     FORMAT(4F0.2)
C
C      VERIFICACAO DOS RESULTADOS
      MED=L/2+1
      DO 9 I=1,L+1
      EC(I)=0.0
      IF(I=MED)7,7,8
7       DO 10 M1=1,(I+L/5)
      EC(I)=EC(I)+R(M1)*P(MED+I-M1)/FLOAT(L)
10      CONTINUE
      GO TO 9
8       DO 11 M2=(I+L/2),(L+1)
      EC(I)=EC(I)+R(M2)*P(MED+I-M2)/FLOAT(L)
11      CONTINUE
9       CONTINUE
      WRITE(8,71)
71     FORMAT(10X,'EC(I),/')
      WRITE(8,70) (EC(I),I=1,L+1)
70     FORMAT(4F0.2)
C
      CALL PLOTS(11.,13.,2,7)
      CALL PLOT(0.5,1.,5,3)
      CALL SCALE(TETA(1),0.05,MAXI,1)
      CALL SCALE(R(1),0.,MAXI,1)
      CALL AXIS(0.,0.,R),0.05,0.,TETA(MAXI+1),TETA(MAXI+2))
      CALL AXIS(0.,0.,IN(R)),4,10.,90.,R(MAXI+1),R(MAXI+2))
      CALL LINP(TETA(1),R(1),MAXI,1,0,0)
      CALL SYMBOL(0.5,0.,0.1,'INTENSIDADE DESCONVOLUCIONADA',0.,29)
      CALL PLOT(0.,0.,0,9)
      STOP
      END

```

Apêndice G - Intensidade medida para a amostra de SnO<sub>2</sub> padrão  
Reflexão 200



Apêndice G(cont.) - Intensidade medida para a amostra de SnO<sub>2</sub> padrão. Reflexão 400.





K(1) - sem dopar

K(1) - 2 at. % F: Sn

1,20	1,84	2,43	2,96	40,37	1,06	3,71	5,57
3,38	3,67	3,63	3,83	7,05	7,99	8,33	3,45
3,69	3,42	3,13	2,57	7,22	5,97	4,16	2,89
2,06	1,54	1,14	0,51	1,44	1,26	0,50	0,95
0,26	0,03	0,06	0,06	0,96	0,01	0,02	0,71
0,89	0,34	0,69	1,10	1,47	2,15	2,72	3,11
1,54	1,98	2,39	2,74	3,34	3,42	3,41	3,34
3,60	3,15	3,20	3,15	3,25	3,17	3,12	3,14
2,99	2,75	2,40	2,11	3,09	3,07	3,14	2,98
1,77	1,44	1,10	0,95	2,90	2,82	2,74	2,70
0,82	0,70	0,60	0,97	2,72	2,40	2,05	3,14
1,17	1,43	1,72	2,22	3,35	3,55	3,09	3,77
2,30	2,55	2,74	2,80	3,75	3,64	3,40	3,25
2,91	2,89	2,80	2,65	3,84	2,88	2,79	2,80
2,46	2,25	2,14	1,84	2,90	3,07	3,28	3,47
1,68	1,56	1,50	1,50	3,60	3,54	3,55	3,34
1,50	1,68	1,83	2,21	3,83	2,60	2,29	1,98
2,20	2,38	2,54	2,67	1,78	1,73	1,80	2,15
2,70	2,80	2,79	2,75	2,57	3,19	3,55	4,18
2,69	2,62	2,55	2,51	4,06	5,14	5,31	5,48
2,52	2,59	2,73	2,95	5,55	5,04	5,08	5,75
3,25	3,62	4,05	4,52	5,84	5,98	5,15	5,35
5,03	5,54	6,03	6,49	6,54	6,74	6,94	7,17
6,91	7,26	7,56	7,80	7,45	7,84	8,38	9,12
7,99	8,16	8,33	8,53	10,08	11,28	12,69	14,27
8,78	9,12	9,58	10,18	15,90	17,60	19,41	21,35
10,93	11,85	12,92	14,15	22,65	24,20	25,77	27,45
15,58	16,94	18,44	19,95	29,37	31,61	34,20	37,30
21,42	22,81	24,00	25,14	40,93	44,83	48,94	53,04
26,01	26,54	27,02	27,14	50,89	50,24	62,65	64,47
27,00	26,63	26,63	25,24	65,82	64,41	62,57	59,92
24,31	23,25	22,12	20,94	56,33	52,13	47,57	42,90
19,75	16,57	17,43	16,35	38,34	34,17	30,23	25,87
15,32	14,36	13,40	12,61	24,41	21,52	19,52	17,94
11,81	11,15	10,32	9,61	16,49	15,27	14,00	12,65
8,91	8,23	7,50	6,92	11,75	10,64	9,68	8,73
6,29	5,70	5,15	4,60	7,85	7,17	6,37	5,70
4,21	3,83	3,51	3,25	5,23	4,70	4,34	3,97
3,05	2,89	2,78	2,70	3,64	3,34	3,08	2,85
2,63	2,56	2,49	2,41	2,66	2,52	2,41	2,33
2,31	2,18	2,03	1,87	2,27	2,22	2,10	2,00
1,69	1,51	1,34	1,18	2,00	1,84	1,73	1,58
1,15	0,95	0,88	0,80	1,37	1,15	1,10	0,84
0,87	0,92	0,99	1,07	0,71	0,63	0,61	0,64
1,10	1,25	1,31	1,35	0,73	0,67	1,05	1,20
1,30	1,34	1,27	1,18	1,47	1,50	1,61	1,60
1,00	0,93	0,79	0,65	1,93	1,88	1,75	1,88
0,54	0,45	0,41	0,40	1,37	1,10	0,98	0,85
0,43	0,50	0,60	0,73	0,78	0,79	0,87	0,69
0,80	0,99	1,11	1,19	1,13	1,25	1,32	1,33
1,23	1,23	1,18	1,08	1,24	1,18	0,85	0,60
0,95	0,77	0,56	0,39	0,35	0,10	0,10	0,10
0,21	0,16	0,16	0,19	0,10	0,35	0,59	0,83
-0,19	-0,12	-0,11	-0,20	1,01	1,19	1,15	0,88
0,48	0,69	0,90	1,08	0,60	0,27	-0,10	-0,32
1,21	1,20	1,27	1,17	-0,43	-0,37	-0,12	0,30
0,99	0,73	0,41	0,14	0,81	1,33	1,70	1,97
-0,30	-0,72	-1,00	-1,33	1,89	1,48	0,73	-0,30
-1,51	-1,58	-1,51	-1,32	-1,49	-2,00	-3,74	-5,40
-1,80	-0,56	-0,10	0,57	-4,72	-4,43	-3,50	-2,17
1,20				-0,37			

R(1) - 10 at. % F:Sn

R(1) - 40 at. % F:Sn

0,93	3,42	5,31	0,32	0,38	0,59	0,79	0,97
0,30	0,50	4,30	3,42	1,11	1,21	1,27	1,28
1,92	1,28	1,14	1,34	1,25	1,17	1,30	0,92
1,71	1,98	1,97	1,60	0,76	0,60	2,44	0,30
0,95	0,19	-0,40	-0,79	0,17	0,06	1,72	0,00
-0,68	-0,13	0,70	1,75	0,01	0,26	0,14	0,24
2,00	3,29	3,55	3,42	0,35	0,47	0,59	0,71
3,01	2,40	1,90	1,58	0,80	0,88	0,93	0,95
1,44	1,57	1,70	1,93	0,95	0,92	1,80	0,82
2,11	2,16	2,47	1,87	0,75	0,67	0,50	0,54
1,61	1,35	1,10	1,59	0,48	0,45	0,43	0,43
1,13	1,26	1,47	1,73	0,44	0,48	0,52	0,57
2,02	2,31	2,00	2,81	0,62	0,68	0,73	0,77
2,95	2,98	2,59	2,67	0,80	0,83	0,84	0,84
2,35	1,99	1,50	1,43	0,83	0,82	0,80	0,78
1,34	1,40	1,50	1,75	0,76	0,73	0,72	0,70
1,89	1,92	1,80	1,50	0,69	0,69	0,60	0,68
1,29	1,78	1,42	1,17	0,68	0,68	0,58	0,67
1,53	2,72	2,53	2,92	0,67	0,06	0,60	0,65
3,08	2,99	2,70	2,31	0,65	0,06	0,68	0,71
2,70	1,92	2,15	2,71	0,75	0,01	0,88	0,90
3,49	4,31	4,90	5,32	1,00	1,15	1,20	1,36
5,27	4,87	4,20	3,64	1,45	1,54	1,01	1,60
3,25	0,26	3,72	4,56	1,70	1,72	1,73	1,72
5,61	0,05	7,50	8,85	1,71	1,71	1,71	1,72
8,31	8,41	8,57	9,41	1,76	1,84	1,95	2,11
9,87	11,19	12,88	14,73	2,32	2,58	2,60	3,23
10,51	10,04	19,24	20,22	3,61	4,02	4,44	4,80
21,19	22,45	24,30	20,80	5,28	5,67	6,05	0,33
30,00	33,66	37,14	39,94	6,58	0,76	6,97	0,90
41,50	41,67	40,20	37,40	0,80	0,74	6,54	0,29
33,74	27,84	20,20	23,50	5,98	5,63	5,24	4,83
21,60	20,72	20,20	19,92	4,41	3,90	3,57	3,17
19,19	17,80	15,09	13,71	2,60	2,45	2,14	1,87
10,10	7,48	5,63	4,20	1,63	1,43	1,20	1,13
3,81	4,38	4,00	0,19	1,03	0,95	0,90	0,87
5,37	0,44	4,23	3,13	0,80	0,85	0,80	0,80
2,02	1,10	0,79	0,92	0,67	0,87	0,87	0,87
1,44	2,16	2,01	3,10	0,85	0,82	0,70	0,73
3,15	2,73	2,05	1,32	0,67	0,00	0,53	0,45
0,74	0,45	0,07	0,75	0,38	0,30	0,23	0,17
1,13	1,43	1,01	1,31	0,11	0,00	0,00	0,04
0,80	0,28	-0,20	-0,63	0,44	0,06	0,09	0,13
-0,71	-0,51	-0,40	0,43	0,17	0,22	0,20	0,30
0,89	1,17	1,24	1,10	0,33	0,30	0,37	0,37
0,80	0,59	0,42	0,39	0,30	0,35	0,32	0,29
0,51	0,70	0,90	1,10	0,26	0,23	0,21	0,19
1,20	1,20	1,21	1,12	0,10	0,18	0,19	0,21
1,05	1,00	0,95	0,85	0,24	0,27	0,30	0,33
0,05	0,32	-0,11	-0,55	0,35	0,37	0,37	0,36
-0,90	-1,00	-0,35	-0,37	0,34	0,30	0,20	0,21
0,35	1,13	1,77	2,10	0,15	0,09	0,04	0,00
2,01	1,51	0,72	-0,12	-0,02	-0,03	-0,02	0,01
-0,78	-1,00	-0,47	-0,25	0,05	0,12	0,19	0,27
0,60	1,42	1,93	1,94	0,30	0,43	0,49	0,53
1,42	0,49	-0,07	-1,44	0,55	0,53	0,49	0,42
-1,52	-1,55	-0,04	0,67	0,32	0,20	0,00	-0,09
2,01	2,47	3,19	2,52	-0,23	-0,37	-0,00	-0,57
1,00	-1,05	-3,17	-4,80	-0,02	-0,02	-0,00	-0,51
-5,00	-5,35	-3,94	-1,70	-0,39	-0,23	-0,00	0,17
0,93				0,30			

K(1) - sem dopar

0,22	0,22	0,23	0,23
0,25	0,26	0,29	0,31
0,34	0,37	0,40	0,44
0,48	0,53	0,58	0,63
0,68	0,74	0,80	0,86
0,92	0,99	1,06	1,12
1,19	1,26	1,34	1,41
1,48	1,56	1,63	1,71
1,78	1,86	1,93	2,00
2,08	2,15	2,22	2,28
2,35	2,41	2,48	2,54
2,59	2,65	2,70	2,75
2,79	2,84	2,88	2,91
2,95	2,98	3,00	3,02
3,04	3,06	3,07	3,07
3,08	3,07	3,07	3,06
3,05	3,03	3,01	2,99
2,96	2,93	2,89	2,85
2,81	2,77	2,72	2,67
2,61	2,55	2,50	2,44
2,37	2,31	2,24	2,17
2,10	2,03	1,96	1,88
1,81	1,74	1,66	1,59
1,51	1,44	1,36	1,29
1,22	1,15	1,08	1,01
0,95	0,88	0,82	0,75
0,70	0,65	0,60	0,55
0,50	0,46	0,42	0,38
0,35	0,32	0,29	0,27
0,25	0,24	0,23	0,22
0,22			

K(1) - 2 at. % F: Sn

0,23	0,44	0,60	0,87
1,07	1,26	1,43	1,57
1,71	1,82	1,93	2,03
2,13	2,20	2,30	2,38
2,64	2,80	2,90	3,15
3,34	3,52	3,70	3,87
4,03	4,18	4,31	4,40
4,55	4,66	4,70	4,87
4,98	5,10	5,23	5,36
5,50	5,64	5,79	5,93
6,06	6,18	6,30	6,39
6,48	6,55	6,62	6,68
6,74	6,80	6,88	6,97
7,07	7,18	7,31	7,44
7,58	7,71	7,82	7,90
7,96	7,97	7,94	7,86
7,73	7,55	7,33	7,08
6,80	6,51	6,21	5,92
5,64	5,38	5,15	4,94
4,70	4,60	4,40	4,33
4,21	4,06	3,95	3,81
3,65	3,48	3,30	3,10
2,91	2,72	2,54	2,37
2,23	2,11	2,01	1,94
1,89	1,85	1,82	1,79
1,74	1,68	1,59	1,48
1,34	1,16	0,97	0,75
0,53	0,31	0,11	0,08
0,23	0,33	0,39	0,40
0,36	0,26	0,13	0,04
0,23			

K(1) - 10 at. % F: Sn

0,14	0,05	0,05	0,15
0,26	0,37	0,46	0,59
0,70	0,81	0,92	1,02
1,12	1,22	1,30	1,39
1,47	1,54	1,59	1,67
1,72	1,78	1,83	1,88
1,92	1,97	2,02	2,07
2,12	2,18	2,24	2,31
2,38	2,46	2,54	2,63
2,72	2,82	2,93	3,03
3,15	3,26	3,36	3,49
3,60	3,71	3,82	3,92
4,02	4,10	4,18	4,24
4,38	4,34	4,37	4,38
4,39	4,37	4,35	4,31
4,26	4,20	4,13	4,04
3,95	3,85	3,74	3,62
3,50	3,38	3,25	3,13
3,00	2,87	2,75	2,62
2,50	2,38	2,27	2,16
2,05	1,94	1,84	1,74
1,64	1,55	1,45	1,36
1,26	1,17	1,06	0,98
0,89	0,79	0,69	0,60
0,50	0,40	0,31	0,21
0,12	0,03	0,00	0,14
0,22	0,20	0,35	0,41
0,45	0,49	0,51	0,53
0,63	0,52	0,50	0,47
0,42	0,37	0,30	0,23
0,14			

K(1) - 40 at. % F: Sn

0,27	0,28	0,28	0,30
0,31	0,32	0,34	0,36
0,38	0,40	0,42	0,45
0,47	0,50	0,53	0,55
0,58	0,60	0,63	0,65
0,67	0,69	0,71	0,73
0,74	0,76	0,77	0,78
0,79	0,80	0,80	0,81
0,81	0,82	0,82	0,83
0,84	0,84	0,80	0,80
0,87	0,88	0,84	0,91
0,92	0,94	0,90	0,98
1,00	1,02	1,04	1,06
1,08	1,10	1,11	1,13
1,14	1,15	1,15	1,16
1,10	1,10	1,10	1,14
1,13	1,11	1,09	1,06
1,04	1,00	0,97	0,93
0,89	0,85	0,81	0,77
0,72	0,66	0,64	0,60
0,56	0,52	0,49	0,46
0,43	0,40	0,35	0,30
0,34	0,32	0,31	0,30
0,29	0,29	0,26	0,25
0,25	0,25	0,20	0,20
0,20	0,24	0,29	0,29
0,29	0,29	0,29	0,26
0,25	0,27	0,20	0,20
0,20	0,20	0,20	0,20
0,27			

## APÊNDICE J

Relação entre o módulo quadrado dos fatores de estrutura,  $|F(hkl)|^2$ , obtidos experimentalmente para as amostras da série B, tomando a amostra sem dopante ( $|F(hkl)|_0^2$ ) como referência.

## Reflexão 110

j	1	2	5	10	20	40	80	at. % F:Sn
$ F(110) _j^2$								
$ F(110) _0^2$	1,4	1,7	2,1	2,8	5,3	5,3	4,1	

## Reflexão 101

j	1	2	5	10	20	40	80	at. % F:Sn
$ F(101) _j^2$								
$ F(101) _0^2$	1,4	1,9	2,2	2,3	2,1	1,6	1,3	

## Reflexão 200

j	1	2	5	10	20	40	80	at. % F:Sn
$ F(200) _j^2$								
$ F(200) _0^2$	-	-	-	-	0,61	0,28	0,12	

## Reflexão 211

j	1	2	5	10	20	40	80	at. % F:Sn
$ F(211) _j^2$								
$ F(211) _0^2$	1,9	1,8	1,9	2,9	4,9	4,9	4,7	

## Reflexão 400

j	1	2	5	10	20	40	80	at. % F:Sn
$ F(400) _j^2$								
$ F(400) _0^2$	1,0	0,84	0,63	0,55	0,25	0,16	-	

## REFERÊNCIAS

- (1) BORN, M. e WOLF, E. Principles of Optics 4<sup>a</sup> ed. Pergamon pp. 7-10, 611-615/1970/.
- (2) VOSSEN, J.L. Physics of Thin Films eds. G. Hass e R. E. Thun New York, Academic Press, vol. 9, p.1/1977/.
- (3) HOLLAND, L. Vacuum Deposition of Thin Films New York, Wiley, p.492/1958/.
- (4) HAACKE, G. Annu. Rev. Mater. Sci., 7:73, 1977.
- (5) MANIFACIER, J.C. Thin Solid Films, 90:297, 1982.
- (6) CHOPRA, K.L.; MAJOR, S. e PANDYA, D.K. Thin Solid Films, 102:1, 1983.
- (7) JARZEBSKI, Z.M. e MARTON, J.P. J. Electrochem. Soc., 123:199C, 299C, 333C, 1976.
- (8) CHAMBOULEYRON, I.; CONSTANTINO, C.; FANTINI, M. e FARIAS, M. Solar En. Mater., 9:127, 1983.
- (9) ABOAF, J.A.; MARCOTTE, V.C. e CHOU, N.J. J. Electrochem. Soc., 120:701, 1973.
- (10) BLOCHER Jr., J.M. Thin Solid Films, 77:51, 1981.
- (11) FEIST, W.M.; STEELE, S.R. e READEY, D.M. Physics of Thin Films eds. G. Hass e R.E. Thun New York, Academic Press, vol.5, p.237/1969/.
- (12) MATSUNAMI, H.; OO, K.; ITO, H. e TANAKA, T. Japan. J. Appl. Phys., 14:915, 1975.
- (13) BARTHOLOMEW, R.F. e GARFINKEL, H.M. J. Electrochem. Soc., 116:1205, 1969.
- (14) AOKI, A. e SASAKURA, H. Japan. J. Appl. Phys., 9:582, 1970.
- (15) CARLSON, D.E. J. Electrochem. Soc., 122:1334, 1975.
- (16) GIANI, E. e KELLY, R. J. Electrochem. Soc., 121:394, 1974.
- (17) URBACH, F. Phys. Rev., 92:1324, 1953.
- (18) MOSER, F. e URBACH, F. Phys. Rev., 102:1519, 1956.
- (19) COX, J.T. e HASS, G. Physics of Thin Films eds. G. Hass e R.E. Thun New York, Academic Press, vol. 2, p.239/1968/.

- (20) BENNETT, H.E. e BENNETT, J.M. Physics of Thin Films eds. G. Hass e R.E. Thun New York, Academic Press, vol.4, p.1 /1967/.
- (21) JACQUEMIN, J.L.; ALIBERT, C. e BORDURE, G. Solid State Commun., 10:1295, 1972.
- (22) ARLINGHAUS, F.J. J. Phys. Chem. Solids, 35:931, 1974.
- (23) JACQUEMIN, J.L. e BORDURE, G. J. Phys. Chem. Solids, 36:1081, 1975.
- (24) ISHIGURO, K.; SASAKI, T.; ARAI, T. e IMAI, I. J. Phys. Soc. Japan, 13:296, 1958.
- (25) GROMER, R. Rev. Sci. Instrum., 24:993, 1953.
- (26) VISCRIAN, I. e GEORGESCU, V. Thin Solid Films, 3:R17, 1969.
- (27) SHANTHI, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A. e CHOPRA, K.L. J. Appl. Phys., 51:6243, 1980.
- (28) KUZNETSOV, A.Y. Soviet. Phys. Sol. State, 2:30, 1960.
- (29) KIM, H. e LAITINEN, H.A. J. Am. Ceram. Soc., 58:23, 1975.
- (30) MANIFACIER, J.C.; MURCIA, M. e FILLARD, J.P. Mater. Res. Bull., 10:1215, 1975.
- (31) MANIFACIER, J.C.; MURCIA, M.; FILLARD, J.P. e VICARIO, E. Thin Solid Films, 41:127, 1977.
- (32) ARAI, T. J. Phys. Soc. Japan, 15:916, 1960.
- (33) ISHIGURO, K.; SASAKI, T.; ARAI, T. e IMAI, I. J. Phys. Soc. Japan, 13:755, 1958.
- (34) KIM, H. e LAITINEN, H.A. J. Electrochem. Soc., 122:53, 1975.
- (35) FISCHER, A. Z. Naturforsch. A, 9:508, 1954.
- (36) LYASHENKO, S.P. e MILOSLAVSKII, V.K. Opt. Spectrosc. (USSR), 19:55, 1965.
- (37) ELLIOT, D.; ZELLMER, D.L. e LAITINEN, H.A. J. Electrochem. Soc., 117:1343, 1970.
- (38) PEAKER, A.R. e HORSLEY, B. Rev. Sci. Instrum., 42:1825, 1971.
- (39) IMAI, I. J. Phys. Soc. Japan, 15:937, 1960.

- (40) ROHATGI, A.; VIVERITO, T.R. e SLACK, L.H. J. Am. Ceram. Soc.,  
57:278, 1974.
- (41) AITCHISON, R.E. Australian J. Appl. Sci., 5:10, 1954.
- (42) MILOSLAVSKII, V.K. Opt. Spectrosc. (USSR), 7:154, 1959.
- (43) INAGAKI, T.; NISHIMURA, Y. e SASAKI, H. Japan. J. Appl. Phys.,  
8:625, 1969.
- (44) CARROL, A.L. e SLACK, L.H. J. Electrochem. Soc., 123:1889, 1976.
- (45) KULASZEWICZ, S.; LASOCKA, I. e MICHALSKI, Cz. Thin Solid Films,  
55:283, 1978.
- (46) KULASZEWICZ, S. Thin Solid Films, 74:211, 1980.
- (47) MAUDES, J.S. e RODRÍGUEZ, T. Thin Solid Films, 69:183, 1980.
- (48) KANEKO, H. e MIYAKE, K. J. Appl. Phys., 53:3629, 1982.
- (49) VOROB' EVA, O.V. e POLUROTOVA, T.F. Inorg. Mater., 7:235, 1971.
- (50) BUDNIKOV, P.P. e GINSTLING, A.M. Principles of Solid State  
Chemistry - reactions in solids New York, Gordon and  
Breach Sci. Publ., p.4/1968/.
- (51) SKORNYAKOV, G.P. e SURKOVA, T.P. Sov. Phys. Semicond., 10:  
1054, 1976.
- (51) IVANTSEV, A.S. e KONYASHKINA, V.I. Inorg. Mater., 15:1767, 1979.
- (53) MANIFACIER, J.C.; SZEPESSY, L.; BRESSE, J.F.; PEROTIN, M. e STUCK, R.  
Mater. Res. Bull., 14:109, 163, 1979.
- (54) SIMONIS, F.; VAN DER LEIJ, M. e HOOGENDOORN, C.J. Solar En.  
Mater., 1:221, 1979.
- (55) POMMIER, R.; GRIL, C. e MARUCCHI, J. Thin Solid Films, 77:91, 1981.
- (56) BLANDENET, G.; COURT, M. e LAGARDE, Y. Thin Solid Films, 77:81,  
1981.
- (57) DE WAAL, H. e SIMONIS, F. Thin Solid Films, 77:253, 1981.
- (58) SHANTHI, E.; BANERJEE, A. e CHOPRA, K.L. J. Appl. Phys., 53:1615,  
1982.
- (59) SHANTHI, E.; BANERJEE, A. e CHOPRA, K.L. Thin Solid Films, 88:  
93, 1982.

- (60) GROSSE, P.; SCHMITTE, F.J.; FRANK, G. e KÖSTLIN, H. Thin Solid Films, 90:309, 1982.
- (61) GARCÍA, F.J.; MUCI, J. e TOMAR, M.S. Thin Solid Films, 97:47, 1982.
- (62) HSU, Y.S. e GHANDI, S.K. J. Electrochem. Soc., 127:1592, 1595, 1980.
- (63) VALDES, L.B. Proc. IRE, 42:420, 1954.
- (64) SMITS, F.M. Bell System Tech. J., 37:711, 1958.
- (65) VAN DER PAUW, L.J. Philips Res. Repts., 13:1, 1958.
- (66) SZE, S.M. Physics of Semiconductor Devices. Wiley-Interscience, p.42/1969/.
- (67) PUTLEY, E.H. The Hall Effect and Semi-Conductor Physics New York, Dover Publ./1960/.
- (68) LONG, D. e TUFTE, O.N. The Hall Effect and Its Applications eds. C.L. Chien e C.R. Westgate, p.339/1980/.
- (69) KLUG, H.P. e ALEXANDER, L.E. X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials 2<sup>a</sup> ed. Wiley-Interscience Publ./1974/.
- (70) Instruction Manual for Control/Data Processing Unit MCD CN 5072 D1 A component of "Geigerflex" D/max series - Manual Nº ME 510 EG.
- (71) DEL NERY, S.M. Análise de alta precisão das variáveis cristalográficas de um filme fino, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1979.
- (72) BUSTARRET, E. comunicação particular. *L'université Pierre et Marie Curie - Paris 6.*
- (73) MANIFACIER, J.C.; GASLOT, J. e FILLARD, J.P. J. Phys. E, 9:1002, 1976.
- (74) CISNEROS, J.I.; ALVAREZ, F.; CHAMBOULEYRON, I. e CARPI, E.L. a ser publicado.
- (75) FISTUL, V.I. Heavily Doped Semiconductors Plenum Press /1969/.
- (76) FONSTAD, C.G. e REDIKER, R.H. J. Appl. Phys., 42:2911, 1971.
- (77) SAMSONOV, G.V. The Oxide Handbook IFI, Plenum/1973/.
- (78) VAN DAAL, H.J. J. Appl. Phys., 39:4467, 1968.
- (79) SETO, J.Y.W. J. Appl. Phys., 46:5247, 1975.



- (80) COWHER, M.E. e SEDWICK, T.O. J. Electrochem. Soc., 119:1565, 1972.
- (81) RAI-CHOUDHURY, P. e HOWER, P.L. J. Electrochem. Soc., 120: 1761, 1973.
- (82) KAMINS, T.I. J. Appl. Phys., 42:4357, 1971.
- (83) JOUSSE, D.; CONSTANTINO, C. e CHAMBOULEYRON, I. J. Appl. Phys., 54:1081, 1983.
- (84) POWELL, R.A. Appl. Surface Sci., 2:397, 1979.
- (85) Handbook of Auger Spectroscopy ed. Perkin Elmer (Physics Electronics, Edens Prairie, Minnesota, U.S.A.)
- (86) BAUR, W.H. Acta Cryst., 9:515, 1956.
- (87) PEPPER, S.V. J. Appl. Phys., 45:2947, 1974.
- (88) PEPPER, S.V. Rev. Sci. Instrum., 44:826, 1973.
- (89) SUNDARAM, V.S.; ROGERS, J.D.; CASTRO, S.G.C. e LANDERS, R. Análise de superfícies e interfaces apostila do curso: Seminário sobre análise de superfícies, IFGW, UNICAMP.
- (90) MAMMANA, A.P.; BRAGA, E.S.; TORRIANI, I. e ANDERSON, R.L. Thin Solid Films, 85:355, 1981.
- (91) MANIFACIER, J.C.; FILLARD, J.P. e BIND, J.M. Thin Solid Films, 77:67, 1981.
- (92) Powder Diffraction File Search Manual-Inorganic ed. JCPDS U.S.A./1973/.
- (93) HAACKE, G. J. Appl. Phys., 47:4086, 1976.
- (94) CATICHA ELLIS, S. Curso de Cristalografia, volume 1, série: Textos da UNICAMP/1976/
- (95) NUFFIELD, E.W. X-Ray Diffraction Methods John Wiley and Sons, Inc./1966/.
- (96) WYCKOFF, W.G. Crystal Structures, vol. I, 2a. ed., Interscience Publisher/1965/.
- (97) International Tables for X-Ray Crystallography, vol. I, Kynoch Press, Birmingham, England/1969/.
- (98) International Tables for X-Ray Crystallography, vol. II, Kynoch Press, Birmingham, England/1969/.
- (99) YVON, K.; JEITSCHO, W. e PARTHÉ, E. J. Appl. Cryst.; 10:73, 1977.

- (100) WILSON, A.J.C. Elements of X-Ray Crystallography,  
Adison-Wesley Publ. Company/1970/.
- (101) STOKES, A.R. Proc. Phys. Soc. London, 61:382, 1948.
- (102) WARREN, B.E. X-Ray Diffraction, Adison-Wesley Publ.  
Company/1964/.
- (103) WAGNER, C.N.J. Local Atomic Arrangements Studied by  
X-Ray Diffraction, eds. J.B. Cohen and J.E. Hillard,  
Gordon and Breach Sci., Publ., New York, p.219-268/1965/.
- (104) JARZEBSKI, Z.M. Phys. Stat. Sol.(a), 71:13, 1982.
- (105) SANTOS, P.V. e MAMMANA, A.P. Anais do IX Seminário Integra-  
do de Software e Hardware, Ouro Preto, M.G., pp.793-813, 1982.
- (106) BRAGA, E.S., MAMMANA, A.P. e MAMMANA, C.I.Z. Anais do IX Semi-  
nário Integrado de Software e Hardware, Ouro Preto, M.G.,  
pp.683-707, 1982.
- (107) BRAGA, E.S., MAMMANA, A.P. e MAMMANA, C.I.Z. Anais do IV Simpósio  
Brasileiro de Microeletrônica, pp.135-148, 1984.
- (108) MAMMANA, A.P. comunicação particular: "Células solares de  
 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$  obtidas por evaporação" LED, FEC, UNICAMP.