



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

**Produção e caracterização de filmes finos de
SnO₂ dopados com níquel e cobalto.**

Salvador - Ba.

2018

Jime de Souza Sampaio

**Produção e caracterização de filmes finos de SnO₂
dopados com níquel e cobalto.**

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade Federal da Bahia
para a obtenção do grau de doutor em física

Universidade Federal da Bahia – UFBA

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David

Salvador -Ba, Brasil

2018

Jime de Souza Sampaio

Produção e caracterização de filmes finos de SnO₂ dopados com níquel e cobalto./
Jime de Souza Sampaio. – Salvador -Ba, Brasil, 2018-

162 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia – UFBA

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

1. SnO₂. 2. Pirólise de spray. 3. Magnetismo I. Denis Gilbert Francis David. II. Universidade Federal da Bahia. III. Instituto de Física IV. Produção e caracterização de filmes finos de SnO₂ dopados com níquel e cobalto.

Jime de Souza Sampaio

Produção e caracterização de filmes finos de SnO₂ dopados com níquel e cobalto.

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade Federal da Bahia
para a obtenção do grau de doutor em física

Trabalho . Salvador -Ba, Brasil, de de :

Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David
Orientador

Professor

Professor

Professor

Professor

Salvador -Ba, Brasil
2018

Este trabalho é dedicado a minha família que sempre esteve ao meu lado durante esses anos de formação.

Agradecimentos

Agradeço a entidade máxima do universo, independente do seu formato, por me conceder a existência. Tenho que agradecer à minha família pelo apoio, incentivo e presença.

Ratifico meu agradecimento a Sr^a. Maria Diraci (mãe), por cada pingote de suor convertido em investimento para que essa formação fosse possível. Pelos conselhos e reclamações... Por me dar a vida.

Agradeço à Andreia, Laura e Andrei por serem o motivo de querer ser o melhor para o próximo, pela sua paciência, espera, e por serem para onde sempre quero voltar .

Ao professor Denis David, por ser a pessoa que não desiste! Assim ele fez comigo, quando nem eu acreditava mais.

Aos amigos Jemima e Pedro devo agradecer por existirem, pois mesmo distantes fazem toda diferença. Quanto ao Jadiel, precisaria redigir outra tese para agradecê-lo.

Não posso deixar de agradecer ao Programa de pós graduação em Física e ao IFBA, pela formação proporcionada, pela estrutura física cedida e pelo crescimento intelectual e pessoal alcançado. Além de, claro, pela inabalável paciência com minha formação.

Agradeço à toda equipe do LAPO e em especial a equipe do LabMat, sem citar nomes, cada um sabe o quão contribuiu para que desse certo.

Agradeço aos professores Thierry, Jailton, Antônio Ferreira e Iuri pelos conselhos, conversas, e todo o enriquecimento pessoal e profissional proporcionado.

Em especial, preciso agradecer ao Fred por acreditar em cada estudante e a Marcos por ser um exemplo a ser seguido.

Aos Amigos que me aturaram, ajudaram e apoiavam, também agradeço.

Ao LCM (IFBA), LIEC (UFSCAR) e Laboratório de Análises de Superfícies (UFBA) por viabilizar os resultados.

Finalmente à FAPESB, CAPES e CNPQ, agradeço pelo apoio financeiro .

Resumo

A evolução dos dispositivos eletrônicos não vem acompanhando o crescimento de demanda em termos de capacidade de processamento e diminuição de consumo. Esse cenário vem abrindo espaço para uma nova modalidade de dispositivos baseados em semicondutores magnéticos, que são promissores, justamente nos quesitos de processamento e consumo. Caracterizados, no geral, por apresentarem propriedades magnéticas à temperatura ambiente, os óxidos semicondutores magnéticos diluídos (O-SMD) se configuram potencias alternativas para a aplicação na spintônica. Com base nesse problema, propõe-se produzir o dióxido de estanho (SnO_2), enquanto O-SMD, dopando-o com Co ou Ni, com diferentes concentrações, utilizando uma técnica simples e barata, já difundida nas atividades laboratórias do grupo de pesquisa que compreende esse trabalho, que é a pirólise de spray. Além disso, foi proposto caracterizar, as amostras produzidas, avaliando propriedades morfológicas estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas, cujos resultados poderiam ser contrastados com uma abordagem teórica baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), também desenvolvida nesse trabalho. Os resultados das caracterizações ratificaram a eficácia da técnica em produzir o SnO_2 , observando que o magnetismo já foi encontrado para a amostra sem dopagem, induzido por defeitos na estrutura do filme. Foi possível observar a influência dos dopantes sobre a propriedades dos filmes, inclusive a sua interferência nas propriedades magnéticas. A abordagem teórica, que no geral se mostrou compatível com os resultados experimentais, permitiu a compreensão de como os dopantes e/ou os defeitos influenciam nas propriedades do SnO_2 , além de esclarecer como se estabelece o magnetismo nesse óxido semiconductor. Como consequência, houve uma compreensão mais adequada dos resultados experimentais. Contudo, a proposta desenvolvida evidenciou a pirólise de spray como uma técnica em potencial para a produção de SnO_2 , pois consegue obter filmes que reúnem características elétricas, ópticas e magnéticas interessantes para aplicações em dispositivos. Com alguns aprimoramentos na produção, o SnO_2 dopado com metais de transição e depositado por pirólise de spray deve assumir as características que o colocarão diretamente nas perspectivas da spintrônica.

Palavras-chave: SnO_2 . Pirólise de spray. Magnetismo.

Abstract

The evolution of electronic devices haven't been following the growth of demand upon the processing capacity and consumption decrease. This situation open a space for a new modality of devices based on magnetic semiconductors, that are promissing in the demands of processing and consumption. The oxide-diluted magnetic semiconductors (O-DMS) can exhibit room temperature magnetic properties and this feature makes it a potential alternative to apply in spintonics. Based on this problem, this work proposed to produce tin oxide (SnO_2) such as O-SMD using Co or Ni doping, at different concentrations, using the spray pyrolysis, because is a simple and inexpensive technique and very used by research group comprising this work, which is the pyrolysis of spray. In addition, was proposed to characterize the produced samples, evaluating structural, morphologic, optical, electrical and magnetic properties and the results could be contrasted with a theoretical approach based on the Density Functional Theory (DFT), also developed in this work. The results of the characterizations confirmed the effectiveness of the technique in producing the SnO_2 , noting that magnetism has already been found in undoped sample, induced by defects in the structure of the film. It was observed the doping influence on the films properties, including their interference on magnetic properties. The theoretical approach, which was generally compatible with the experimental results, allowed an understanding of the dopants and defects influence on SnO_2 properties, such as show how the magnetism in this semiconductor oxide is established. As a consequence, there was a better experimental results understanding. However, the work developed shows the spray pyrolysis as a potential technique to SnO_2 production, because this films deposited combine interesting electrical, optical and magnetic characteristics for applications in devices. With production enhancements, the spray pyrolysed transition metal-doped SnO_2 must assume some characteristics that will put it directly into the spintronic perspectives.

Keywords: SnO_2 . Spray pyrolysis. Magnetism.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Célula unitária do dióxido de estanho. Adaptado de (BITTENCOURT, 2013).	30
Figura 2 – Momento de dipolo magnético: a) associado a circuito de corrente b) associado a um elétron em um átomo de hidrogênio orbitando com velocidade v em torno do núcleo.	32
Figura 3 – Torque em um momento magnético causado por um campo externo. Adaptado de Coey (COEY, 2010).	33
Figura 4 – Comportamento diamagnético: a) Momentos magnéticos nos átomos que compõem o material b) Magnetização em função do campo magnético; b) susceptibilidade em função da temperatura. Adaptado de Bradford (BRADFORD, 2012).	34
Figura 5 – Comportamento paramagnético: a) Momentos magnéticos nos átomos que compõem o material b) Magnetização em função do campo magnético; c) Susceptibilidade em função da temperatura. Adaptado de Bradford (BRADFORD, 2012) e Smart e Moore (SMART; MOORE, 2016).	35
Figura 6 – Representação gráfica da função de Brillouin para diferentes valores de J .	37
Figura 7 – Esquemas para alguns mecanismos de troca: a) troca direta; b) super-troca; c) Troca indireta mediada por elétrons de condução.	39
Figura 8 – Comportamento ferromagnético: a) Momentos magnéticos nos átomos que compõem o material; b) Magnetização em função do campo magnético; c) Susceptibilidade em função da temperatura. Adaptado de Bradford (BRADFORD, 2012) e Smart e Moore (SMART; MOORE, 2016).	41
Figura 9 – Comportamento antiferromagnético: a) Momentos magnéticos nos átomos que compõem o material; b) Magnetização em função do campo magnético; c) Susceptibilidade em função da temperatura. Adaptado de Bradford (BRADFORD, 2012) e Smart e Moore (SMART; MOORE, 2016).	42
Figura 10 – Mecanismo de deposição por pirólise de spray em função da temperatura do substrato ou tamanho inicial da gota. Adaptado de (NAKARUK; SORRELL, 2010).	45
Figura 11 – Esquema da bancada atual de pirólise de spray instalada no LabMat-UFBA.	47
Figura 12 – Mecanismos de formação das gotas e pulverização apontados por Lefebvre e McDonell. Adaptado de (LEFEBVRE; MCDONELL, 2017).	48

Figura 13 – Bico de atomização da linha Atomix: a) imagem do bico utilizado. Fonte (KGF - Bicos para pulverização, 2016) ; b) esquema da estrutura interna.	49
Figura 14 – Chapa aquecedora JUNG modelo CV140AP: a)vista frontal; b) vista superior com o aquecedor ligado.	51
Figura 15 – Desenho esquemático de um MEV. Adaptado de Dedavid, Gomes e Machado (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).	56
Figura 16 – Desenho esquemático de um espectrômetro XPS. Adaptado de Bergaya e Lagaly (BERGAYA; LAGALY, 2013).	58
Figura 17 – Desenho esquemático de um difratômetro de raios X. Adaptado de Toraya (TORAYA, 2016).	59
Figura 18 – Desenho esquemático de um espectrômetro Raman. Adaptado de Stiles <i>et al</i> (STILES <i>et al.</i> , 2008).	60
Figura 19 – Desenho esquemático de um espectrômetro óptico UV-VIS. Adaptado de Silva (SILVA, 2010).	61
Figura 20 – Esquema das montagens elétricas: a) quatro pontas; b) ponta quente. Adaptado de Silva (SILVA, 2010)	62
Figura 21 – Desenho esquemático de um VSM com detector SQUID. Adaptado de Fagaly (FAGALY, 2006).	64
Figura 22 – Espectro XPS para a amostra P2R.	68
Figura 23 – Banda de valência determinada por XPS: a) Amostra P2R; b) SnO ₂ (STRANICK; MOSKWA, 1993b); c) SnO (STRANICK; MOSKWA, 1993a).	69
Figura 24 – Espectro de EDS para a amostra P2R.	69
Figura 25 – Imagens de MEV da Superfície do Filme P2R: a) magnificação de 5.000x; b) magnificação 20.000x.	71
Figura 26 – Imagem de MEV de um corte transversal da amostra P2R com magnificação 20000x para determinação da espessura.	71
Figura 27 – Difratoogramas de raios X: a) Filme P2R; b) Cassiterita (RRUFF TM Project, 2016).	72
Figura 28 – Medidas de espectroscopia Raman: a) espectro do filme P2R com a deconvolução dos picos; b) contraste com o espectro P2R e uma cassiterita (RRUFF TM Project, 2017).	76
Figura 29 – Recorte do diagrama de perda de energia medida por XPS para o filme P2R, com aumento para a banda de valência.	77
Figura 30 – Propriedades ópticas da amostra P2R: a) Curvas de reflexão e transmissão; b) Determinação do gap a partir da absorção do filme.	78
Figura 31 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra P2R, com detalhe para a região de campo incidente nulo: a)temperatura 300 K; b) temperatura 10 K.	80

Figura 32 – Comparação da DOS com a BV-XPS: a) Contraste entre as três configurações; b) GGA1; c) GGA2 d) GGA3.	82
Figura 33 – Densidade de estados parcial (PDOS) e estrutura de bandas para configuração GGA1	84
Figura 34 – Densidade de estados parcial (PDOS) e estrutura de bandas para configuração GGA2.	85
Figura 35 – Densidade de estados parcial (PDOS) e estrutura de bandas para configuração GGA3.	86
Figura 36 – Propriedades ópticas para a configuração GGA: a) função dielétrica (parte real e imaginária); b) Comparação das curvas de reflexão e transmissão obtidas teoricamente (DFT) e experimentalmente para amostra P2R.	87
Figura 37 – Propriedades ópticas para a configuração GGA2: a) função dielétrica (parte real e imaginária); b) Comparação das curvas de reflexão e transmissão obtidas teoricamente (DFT) e experimentalmente para amostra P2R.	87
Figura 38 – Propriedades ópticas para a configuração GGA3: a) função dielétrica (parte real e imaginária); b) Comparação das curvas de reflexão e transmissão obtidas teoricamente (DFT) e experimentalmente para amostra P2R.	88
Figura 39 – Curvas de absorção calculadas a partir das funções dielétricas obtidas por DFT.	89
Figura 40 – Espectros XPS para o SnO ₂ :Ni: a) amostra Ni25U12; b) amostra Ni25_1.	93
Figura 41 – Espectro de EDS: a) Ni25U12; b) Ni25_1.	94
Figura 42 – Imagens de MEV para amostras de SnO ₂ :Ni: a) Ni25U12 (magnificação de 1000x); b) Ni25U12 (magnificação de 20000x); c) Ni25_1 (magnificação de 1000x); b) Ni25_1 (magnificação de 20000x).	96
Figura 43 – Mapas de EDS com os principais constituintes da amostra Ni25U12.	97
Figura 44 – Mapas de EDS com os principais constituintes da amostra Ni25_1	98
Figura 45 – Espessuras das amostras de SnO ₂ :Ni determinadas por MEV: a) Ni25U12; b) Ni25_1.	99
Figura 46 – Difractogramas de raios X: a) Ni25U12 ; b) Ni25_1; c) P2R; d) Cassiterita (RRUFF TM Project, 2016).	99
Figura 47 – Comparação dos diagramas de perda de energia para as amostras P2R, Ni25U12 e Ni25_1: a) Recorte para energias até 30 eV; b) Banda de valência.	102
Figura 48 – Propriedades ópticas das amostras de SnO ₂ :Ni: a) Curvas de reflexão e transmissão; b) Determinação do gap a partir da absorção do filme.	103

Figura 49 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de SnO ₂ :Ni: a) temperatura 300 K; b) temperatura 10 K.	104
Figura 50 – Susceptibilidade obtida a partir das medidas de magnetização em função da temperatura, realizadas nos modos FC e ZFC para as amostras de SnO ₂ :Ni, junto com um ajuste para uma curva de Curie-Weiss modificada: a) Amostra Ni25U12; b) Amostra Ni25_1.	105
Figura 51 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ :Ni com configuração Ni3.0.	108
Figura 52 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de SnO ₂ :Ni com configuração Ni3.0.	109
Figura 53 – Função dielétrica calculada para a configuração Ni3.0.	109
Figura 54 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ : Ni com configuração Ni3.1 (uma vacância de O).	110
Figura 55 – Diferenças entre DOS up e DOS down na DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ :Ni com uma vacância de O.	111
Figura 56 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de SnO ₂ :Ni com uma vacância de O.	111
Figura 57 – Função dielétrica calculada para a configuração Ni3.1.	112
Figura 58 – Comparação entre a medida XPS para a amostra Ni25U12 e a DOS total para as configurações Ni3.0 e Ni3.1: a) faixa de energia entre -30 e 12 eV; b) região da banda de valência.	113
Figura 59 – Comparação das medidas de reflexão e transmissão para a amostra Ni25U12 com as curvas teóricas: a) configuração Ni3.0; b) configuração Ni3.1.	114
Figura 60 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ :Ni com configuração Ni6.0.	115
Figura 61 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de SnO ₂ :Ni com configuração Ni6.0.	115
Figura 62 – Função dielétrica calculada para a configuração Ni6.0.	116
Figura 63 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ : Ni com configuração Ni3.1 (uma vacância de O).	116
Figura 64 – Diferenças entre DOS up e DOS down na DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ :Ni com uma vacância de O.	117
Figura 65 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de SnO ₂ :Ni com uma vacância de O.	118
Figura 66 – Função dielétrica calculada para a configuração Ni6.1.	118
Figura 67 – Comparação entre a medida XPS para a amostra Ni25U12 e a DOS total para as configurações Ni3.0 e Ni3.1: a) faixa de energia entre -30 e 12 eV; b) região da banda de valência.	119

Figura 68 – Comparação das medidas de reflexão e transmissão para a amostra Ni25_1 com as curvas teóricas: a) configuração Ni6.0; b) configuração Ni6.1.	120
Figura 69 – Espectros XPS para a amostras representativas de SnO ₂ :Co: a) Co25MR; b) Co50V02.	125
Figura 70 – Espectro de EDS: a) Co25MR; b) Co50V02.	126
Figura 71 – Imagens de MEV para amostras de SnO ₂ :CO: a) Co25MR (magnificação de 1000x); b) Co25MR (magnificação de 20000x); c) Co50V02 (magnificação de 1000x); b) Co50V02 (magnificação de 20000x);	128
Figura 72 – Mapas de EDS com os principais constituintes da amostra Co25MR.	129
Figura 73 – Mapas de EDS com os principais constituintes da amostra Co50V02.	130
Figura 74 – Espessuras das amostras de SnO ₂ :Co determinadas por MEV: a) Co25MR; b) Co25V02.	131
Figura 75 – Difractogramas de raios X: a) Co25MR; b) Co50V02; c) P2R; d) Cassiterita (RRUFF™ Project, 2016).	131
Figura 76 – Comparação dos diagramas de perda de energia para as amostras P2R, Co25MR e Co50V02: a) Recorte para energias até 30 eV; b) Banda de valência.	134
Figura 77 – Propriedades ópticas das amostras de SnO ₂ :Co: a) Curvas de reflexão e transmissão; b) Determinação do gap a partir de da absorção do filme	135
Figura 78 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de SnO ₂ :Co: a) temperatura 300 K; b) temperatura 10 K.	136
Figura 79 – Susceptibilidade obtida a partir das medidas de magnetização em função da temperatura, realizadas nos modas FC e ZFC para as amostras de SnO ₂ :Co, junto com um ajuste para uma curva de Curie-Weiss modificada: a) Amostra Co25MR; b) Amostra Co25V02.	137
Figura 80 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ :Co.	139
Figura 81 – Diferenças entre DOS up e DOS down na DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ :Co.	140
Figura 82 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de SnO ₂ :Co	140
Figura 83 – Função dielétrica calculada para a configuração 2,7Co_svO.	141
Figura 84 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ :Co	141
Figura 85 – Diferenças entre DOS up e DOS down na DOS total e PDOS para o cálculo do SnO ₂ :Co com uma vacância	142
Figura 86 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de SnO ₂ :Co com uma vacância de O.	143
Figura 87 – Função dielétrica calculada para a configuração 2,7Co_1Vo.	143

Figura 88 – Comparação entre a medida XPS para a amostra Co25MR e Co25V02 e a DOS total para as configurações Co3.0 e Co3.1: a) faixa de energia entre -30 e 12 eV; b) região da banda de valência.	144
Figura 89 – Comparação das medidas de reflexão e transmissão para as amostras de SnO ₂ :Co com as curvas teóricas: a) configuração Co3.0; b) configuração Co3.1.	145

Lista de tabelas

Tabela 1 – Especificações técnicas do bico de atomização Atomix Azul/turbo. Fonte (KGF - Bicos para pulverização, 2016)	49
Tabela 2 – Composição dos substratos de vidro utilizados no LabMat-UFBA, determinadas por EDS.	52
Tabela 3 – Concentrações de O de diferentes substratos de vidro e a sua estimativa considerando a composição por óxidos.	53
Tabela 4 – Parâmetros de fabricação da amostra P2R	67
Tabela 5 – Valores das concentrações das espécies químicas obtidas via XPS e EDS.	70
Tabela 6 – Tamanho do cristalito para diferentes planos cristalográficos.	73
Tabela 7 – Frequências associadas à diferentes modos de vibração do SnO ₂ determinadas experimentalmente ou calculadas de diferentes modos.	75
Tabela 8 – Características elétricas da amostra P2R teste.	76
Tabela 9 – Características das curvas de histerese para as medidas magnéticas em função do campo aplicado realizadas na amostra P2R.	80
Tabela 10 – Características estruturais para o SnO ₂ calculados via DFT	83
Tabela 11 – Parâmetros de fabricação das amostras SnO ₂ :Ni	90
Tabela 12 – Características da solução precursora para a fabricação de SnO ₂ :Ni.	91
Tabela 13 – Valores das concentrações das espécies químicas, obtidas via EDS, para as amostras de SnO ₂ :Ni	92
Tabela 14 – Valores das concentrações atômicas (%at.) das espécies químicas, obtidas via XPS e EDS, para as amostras de SnO ₂ :Ni.	95
Tabela 15 – Tamanho do cristalito (\varnothing) para diferentes planos cristalográficos identificados nas amostras de SnO ₂ :Ni.	100
Tabela 16 – Características elétricas da amostras de SnO ₂ :Ni.	101
Tabela 17 – Características das curvas de histerese para as medidas magnéticas em função do campo aplicado realizadas na amostras de SnO ₂ :Ni.	104
Tabela 18 – Parâmetros encontrados para a curva Lei Curie-Weiss modificada a partir do ajuste das susceptibilidades medida nas amostras de SnO ₂ :Ni.	106
Tabela 19 – Magnetizações para o SnO ₂ :Ni obtidas via DFT ou determinadas experimentalmente.	121
Tabela 20 – Características da solução precursora e temperatura do substrato para a fabricação de SnO ₂ :Co.	123
Tabela 21 – Valores das concentrações das espécies químicas, obtidas via EDS, para as amostras de SnO ₂ :Co.	124
Tabela 22 – Valores das concentrações atômicas (%at.) das espécies químicas, obtidas via XPS e EDS, para as amostras de SnO ₂ :Co	127

Tabela 23 – Tamanho do cristalito (\varnothing) para diferentes planos cristalográficos identificados nas amostras de SnO ₂ :Co.	132
Tabela 24 – Características elétricas das amostras de SnO ₂ :Co.	133
Tabela 25 – Características das curvas de histerese para as medidas magnéticas em função do campo aplicado realizadas na amostras de SnO ₂ :Ni.	136
Tabela 26 – Parâmetros encontrados para a curva Lei Curie-Weiss modificada a partir do ajuste das susceptibilidades medida nas amostras de SnO ₂ :Co.	138
Tabela 27 – Magnetizações para o SnO ₂ :Co obtidas via DFT ou determinadas experimentalmente.	145

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Teoria do Cálculo de primeiros princípios	21
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	22
2.1.2	A Contribuição de Hohenberg e Kohn	23
2.1.3	As equações autoconsistentes de Kohn e Sham	25
2.1.4	Aproximações para $E_{xc}[n(\vec{r})]$	27
2.1.4.1	Aproximação da Densidade Local	27
2.1.4.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	28
2.1.4.3	Modelo de Hubbard	28
2.2	Óxidos Semicondutores	29
2.3	Magnetismo	31
2.3.1	Diamagneticos	33
2.3.2	Regras de Hund	34
2.3.3	Paramagnéticos	35
2.3.4	Ordenamento Magnético	38
2.3.4.1	Interações de Troca	38
2.3.4.2	Ferromagnetismo	39
2.3.4.3	Antiferromagnetismo	41
3	MATERIAS E MÉTODOS	44
3.1	Pirólise de Spray	44
3.1.1	Bancada de Pirólise de Spray	46
3.1.2	Substrato de vidro	51
3.1.3	Solução precursora de SnO ₂	54
3.2	Caracterizações experimentais	55
3.2.1	Morfologia	55
3.2.2	Composição	57
3.2.3	Estrutura (eletrônica, cristalina e de rede)	58
3.2.4	Óptica	61
3.2.5	Elétrica	62
3.2.6	Magnética	63
3.3	Pacote Computacional	64
4	DIOXIDO DE ESTANHO	67

4.1	Fabricação	67
4.2	Composição	68
4.3	Morfologia	70
4.4	Estrutura cristalina e de Rede	72
4.5	Características elétricas	76
4.6	Estrutura eletrônica na região de valência	77
4.7	Medidas Ópticas	78
4.8	Magnetismo	79
4.9	Abordagem Teórica	81
5	DIOXIDO DE ESTANHO DOPADO	90
5.1	SnO₂ dopado com níquel	90
5.1.1	Fabricação	90
5.1.2	Composição	93
5.1.3	Morfologia	95
5.1.4	Estrutura cristalina	99
5.1.5	Características elétricas	101
5.1.6	Estrutura eletrônica na região de valência	101
5.1.7	Medidas Ópticas	102
5.1.8	Magnetismo	103
5.1.9	Abordagem Teórica	107
5.1.9.1	SnO ₂ :Ni (2,7%)	107
5.1.9.2	SnO ₂ :Ni (6%)	114
5.2	SnO₂ dopado com Co	122
5.2.1	Fabricação	122
5.2.2	Composição	125
5.2.3	Morfologia	127
5.2.4	Estrutura cristalina	131
5.2.5	Características elétricas	133
5.2.6	Estrutura eletrônica na região de valência	133
5.2.7	Medidas Ópticas	135
5.2.8	Magnetismo	135
5.2.9	Abordagem Teórica	139
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	147
	REFERÊNCIAS	152

1 Introdução

No desenvolvimento tecnológico do mundo os semicondutores assumiram papel fundamental. Como marco desta importância há a prêmio Nobel de física, em 1957, dado a Walter Houser Brattain e William Bradford Shockley pelas pesquisas em semicondutores e a descoberta do efeito transistor (RIORDAN; HODDESON; HERRING, 1999). Devido a esta importância, os semicondutores e suas aplicações são objetos relevantes nas pesquisa ao redor do mundo.

A indústria eletrônica apresentou um salto tecnológico após o a descoberta do efeito transistor. As válvulas (grandes e com alto consumo de energia) foram substituídas pelos transistores, cujo resultado foi a composição de dispositivos eletrônicos mais eficientes e de baixa potência. Pode-se tomar como exemplo a evolução dos computadores, que aumentaram drasticamente a capacidade de processamento e, ao mesmo tempo, reduziram de forma significativa suas dimensões. No entanto, estes avanços vem diminuído com o tempo e não acompanham o crescimento da demanda em termos de capacidade de processamento, armazenamento de informação e necessidade de autonomia (diminuição de consumo), que os equipamentos da atualidade apresentam (SVERDLOV; SELBERHERR, 2015).

Como alternativa possível para a manutenção dos avanços tecnológicos, há exploração das propriedades magnéticas dos semicondutores. Os transistores spintrônicos, dispositivos concebidos para funcionar pelo controle do spin do elétron e não pelo controle carga, prometem grandes avanços em termos de eficiência e redução de consumo (RIORDAN; HODDESON; HERRING, 1999); (WOLF; TREGER, 2000). Apesar de promissor, o desenvolvimento do transistor de spintrônico, na forma de um componente que vai abarcar os equipamentos eletrônicos, ainda é embrionário, e a ciência tem se esforçado nos estudos em materiais semicondutores que apresentem propriedades magnéticas, assim como, no desenvolvimento de metodologias que permitam o controle dessas propriedades. Faz-se necessário salientar que avanços recentes já indicam que o transistor de spin pode ser uma realidade, pois Cornelissen *et al.* (CORNELISSEN *et al.*, 2018) conseguiram alterar o fluxo de ondas de spin através de um ímã, usando apenas uma corrente elétrica, dando os primeiros passos para a efetivação da spintrônica.

No caminho para o desenvolvimento da spintrônica há os semicondutores magnéticos diluídos (SMD). Formado por semicondutores convencionais dopados com elementos químicos magnéticos, os DMS agregam as propriedades do semicondutor de origem com os aspectos do material magnético. O exemplo do (Ga,Mn)As apresentando propriedades como controle do magnetismo por meio de correntes elétricas ou deslocamento de domínio

magnético induzido por corrente sem a assistência de um campo magnético (DIETL, 2010), em baixas temperaturas, coloca os SMD no rol das linhas de pesquisas abordadas pela spintrônica. Dentro do grupo dos SMD há os óxidos semicondutores magnéticos diluídos (O-SMD), que assim como os SMD agrega as propriedades semicondutores (óxido) e magnéticas (dopante), mas que se torna mais interessante pela possibilidade do magnetismo acima da temperatura ambiente, como no caso do $\text{TiO}_2\text{:Co}$ (PRELLIER; FOUCHET; MERCEY, 2003).

Um interessante O-SMD é o dióxido de estanho (SnO_2) dopado com elementos químicos magnéticos. De forma geral, o SnO_2 é um semicondutor que apresenta uma série de vertentes. Além da consolidada aplicação como sensor de gás, já vem sendo utilizado como eletrodo ou compondo janelas seletivas de radiação solar, entre outras aplicações (CHOPRA; MAJOR; PANDYA, 1983). Como O-SMD, o SnO_2 foi muito utilizado como sensor de gases, onde o Co, Ni ou Fe, enquanto dopantes, exerciam a função de melhorar a sensibilidade do semicondutor (KOROTCENKOV et al., 2013); (NOMURA et al., 1989). No entanto, como o passar do tempo, suas propriedades magnéticas vem assumindo um maior interesse da ciência (KOMEN et al., 2008).

No Grupo de Física Básica e Aplicada em Materiais Semicondutores (GFBAS), o estudo teórico de SnO_2 dopado com elementos químicos magnéticos, já vem sendo realizado, cujos resultados evidenciam a existência de propriedades magnéticas. Levando em consideração a estrutura que o Laboratório de Materiais do Instituto de Física da UFBA (LabMat) dispõe para a produção de filmes finos semicondutores, onde o SnO_2 dopado com F ou sem dopagem vem sendo produzido, pela técnica pirólise de spray, com qualidade (SANTOS, 2015), tornou-se de interesse do Grupo de Estudos para o Desenvolvimento da Energia Solar (GEDES) a produção e caracterização de filmes finos de SnO_2 dopado com Níquel, Cobalto ou outros metais de transição (Dopagens que podem apresentar características magnéticas), usando a mesma técnica de deposição. Dessa forma, o estudo do SnO_2 , enquanto O-SMD, irá ser mais efetivo combinando as abordagens teóricas experimentais.

O principal objetivo é produzir filmes finos de SnO_2 dopados com cobalto e níquel, por pirólise de spray, com o intuito de avaliar suas propriedades magnéticas.

Os objetivos específicos são:

- Aperfeiçoamento da bancada de pirólise de spray utilizada no LabMat;
- Aprimoramento da técnica de fabricação de filmes finos utilizada no LabMat;
- Caracterização óptica, elétrica, magnética e morfológica dos filmes finos produzidos.
- Estudo teórico dos filmes produzidos usando códigos de simulação computacional que tenham como base a Teoria Funcional da Densidade (DFT).

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo, serão abordados os fundamentos que norteiam o estudo dos semicondutores relacionados com esse trabalho. Na primeira seção, serão tratadas as bases do DFT, inspirada nos trabalhos de Bittencourt (BITTENCOURT, 2013) e Borges (BORGES, 2011), seguindo então para uma abordagem em semicondutores (citar trabalhos), na segunda seção, e, por fim, aspectos do magnetismo serão explorados, tendo como base os textos do Blundell (BLUNDELL, 2001) e Ashcroft e Mermin (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

2.1 Teoria do Cálculo de primeiros princípios

Uma descrição satisfatória dos sistemas quânticos e suas propriedades pode obtida via a equação de Schrödinger.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

onde os \vec{r}_i representam as posições dos elementos que constituem o sistema quântico.

Quando aplicada a um sólido por exemplo, composto por um sistema de elétrons e um núcleos interagentes, a equação de Schrödinger, escrita em unidades atômicas, ou seja,

$$m_e = 1, \quad e = 1, \quad \hbar = 1 \quad e \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1, \quad (2.2)$$

assume a forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 - \sum_I \frac{1}{2M_I} \vec{\nabla}_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}, \quad (2.3)$$

onde o primeiro e o segundo termo representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, cujo termo M_I representa a massa do núcleo. O terceiro representa a interação núcleo-elétron, sendo R_I a posição do núcleo e Z_I e e são a carga do núcleo e a carga do elétron, respectivamente. O quarto termo representa a interação entre elétrons e o último termo a interação núcleo-núcleo.

A complexidade para encontrar as propriedades de um sistema quântico de muitos corpos interagentes, como um sólido, por exemplo, via equação de Schrödinger, levou ao aparecimento de outras teorias, como a Teoria do Funcional da Densidade. A proposta desta teoria é tratar o sistema quântico em termos da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, numa

formulação onde a descrição de N corpos interagentes, com soluções inviáveis para a equação de Schrödinger, passa a ser tratada como N sistemas de apenas um corpo, cuja interação é incorporada como termo específico do hamiltoniano do sistema de um único corpo.

A construção da DFT tem como pilares os trabalhos de P. Hohenberg e W. Kohn, publicado em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964), e W. Kohn e L. J. Sham, publicado no ano seguinte (KOHN; SHAM, 1965). Ambos trabalhos tratam de um gás de elétrons interagentes: o primeiro mostra a possibilidade de determinar qualquer propriedade no estado fundamental conhecendo-se, apenas, $n(\vec{r})$ e o segundo apresenta um conjunto de equações auto-consistentes que permitem a obtenção da densidade do gás de elétrons interagentes, a partir de um sistema de uma única partícula, sob a ação de um potencial efetivo que tem mesma energia e densidade eletrônica do sistema interagente.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Toda a construção do DFT tem como base um tratamento para um gás de elétrons interagentes. No entanto, a perspectiva de usar a DFT na descrição de um sólido, fica inviabilizada pela presença do núcleo dos átomos, também interagente. Baseada no fato dos elétrons se moverem muito mais rápido que os núcleos, o que permite aos elétrons responderem instantaneamente aos movimentos muito mais lentos dos núcleos, a aproximação de Born e Oppenheimer (TULLY, 2000) é uma alternativa para esse problema, pois permite desacoplar o Hamiltoniano em uma parte eletrônica e outra nuclear e tratá-las separadamente.

Na aproximação de Born e Oppenheimer a função de onda de um sistema de átomos interagentes pode ser escrito como

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \cdot \Psi_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N), \quad (2.4)$$

Ψ_e é função de onda eletrônica que depende diretamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente nas coordenadas nucleares e Ψ_n é a função de onda nuclear.

Reescrevendo a equação 2.3 de forma mais compacta

$$\hat{H} = \hat{H}_{K_e} + \hat{H}_{K_n} + \hat{H}_{V_{n-e}} + \hat{H}_{V_{e-e}} + \hat{H}_{V_{n-n}}, \quad (2.5)$$

onde a ordem de cada foi mantida, e substituindo-a, junto com a equação 2.4, na 2.1 chega-se a

$$(\hat{H}_{K_e} + \hat{H}_{K_n} + \hat{H}_{V_{n-e}} + \hat{H}_{V_{e-e}} + \hat{H}_{V_{n-n}}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_n(\vec{R}) = E \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_n(\vec{R}), \quad (2.6)$$

onde as coordenadas dos elétrons e dos núcleos foram suprimidas em um termo \vec{r} e \vec{R} , respectivamente.

Considerando, então que a energia cinética associada aos núcleos é desprezível em relação à energia cinética dos elétrons, pode-se assumir que \hat{H}_{K_n} não atua sobre a função de eletrônica. Desta forma, com algumas manipulações algébricas na equação 2.6 é possível escrever a equação para os elétrons na forma

$$(\hat{H}_{K_e} + \hat{H}_{V_{n-e}} + \hat{H}_{V_{e-e}})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.7)$$

que escrita explicitamente, tem o hamiltoniano no mesmo formato do problema abordado por Hohenberg e Kohn (equação 2.9), cuja interação elétron-núcleo é estabelecida como o potencial "externo". Para a equação 2.7 o termo $E_e(\vec{R})$ tem a forma

$$E_e(\vec{R})\Psi_n(\vec{R}) = E - (\hat{H}_{K_n} + \hat{H}_{V_{n-n}})\Psi_n(\vec{R}), \quad (2.8)$$

que possibilitará a determinação da energia total do sistema, quando os $E_e(\vec{R})$ forem encontrados para diversos valores fixos de \vec{R} , através da equação 2.7, resolvendo assim o problema dos átomos interagentes.

2.1.2 A Contribuição de Hohenberg e Kohn

A publicação de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) trouxe uma prova por absurdo de que para um sistema com um número arbitrário de elétrons, confinado em uma grande caixa, movendo-se sobre a influência de uma potencial externo $v(\vec{r})$ e interagindo de forma colombiana, esse potencial externo é um funcional único, exceto por uma constante, da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ desse sistema.

Sendo o hamiltoniano do sistema físico abordado por Hohenberg e Kohn

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 + \sum_i v(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.9)$$

onde os termos são o cinético, potencial e interagente, respectivamente, pode-se determinar a energia do estado fundamental $|\Psi\rangle$ de \hat{H} como

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

e a respectiva densidade eletrônica

$$n(\vec{r}) = \sum_i \langle \Psi | (|\psi(\vec{r}_i)\rangle \langle \psi(\vec{r}_i)|) | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

Para provar sua suposição, Hohenberg e Kohn partiram do pressuposto de que os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' com potencias distintos (a mais de uma constante) $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ e estados fundamentais $|\Psi\rangle$ e $|\Psi'\rangle$ também distintos, respectivamente, dão origem à mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Por menor que seja a diferença entre $|\Psi\rangle$ e $|\Psi'\rangle$ o princípio variacional nos garante que para o hamiltoniano \hat{H}

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E'_0, \quad (2.12)$$

que pode ser escrita na forma

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' + \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (2.13)$$

e com alguns termos do segundo membro separados, fica

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle. \quad (2.14)$$

Considerando, então, a equação (2.9), e que o \hat{H}' tem a forma

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v'(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}, \quad (2.15)$$

a equação (2.14) assume a seguinte configuração

$$E_0 < \int (v'(\vec{r}) - v(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + E'_0. \quad (2.16)$$

Desenvolvendo o mesmo procedimento para o hamiltoniano \hat{H}' , chega-se a

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle. \quad (2.17)$$

onde o resultado final é

$$E'_0 < \int (v(\vec{r}) - v'(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + E_0. \quad (2.18)$$

Ao somar cada membro das equações (2.16) e (2.18), encontra-se

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0. \quad (2.19)$$

A inconsistência encontrada por Hohenberg e Kohn na equação (2.19) indica que o pressuposto de partida está incorreto. Desta forma, os hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' , com seus respectivos potenciais, não levam pra a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, tornado o potencial $v(\vec{r})$ um funcional único dessa densidade eletrônica.

Como o estado fundamental do sistema de hamiltoniano \hat{H} também é um único funcional da densidade eletrônica, a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional, na forma

$$E_0[n(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

tomando o princípio variacional, como visto na equação (2.12)

$$E_0[n(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle, \quad (2.21)$$

sendo $|\Psi'\rangle$, o estado fundamental associado a um diferente potencial $v'(\vec{r})$, que produz uma densidade eletrônica $n'(\vec{r}) \neq n(\vec{r})$, pode-se concluir que

$$E_0[n(\vec{r})] < E_0[n'(\vec{r})] \quad (2.22)$$

ou seja, o funcional de energia $E_0[n(\vec{r})]$ atinge o seu mínimo quando $n(\vec{r})$ a for densidade eletrônica do estado fundamental, o que permite fazer uma varredura de $n(\vec{r})$ até obter o mínimo valor de energia, determinando então, o estado fundamental do sistema.

De forma geral, o funcional energia para um dado potencial $v(\vec{r})$, definido por Hohenberg e Kohn é dado por

$$E[n(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.23)$$

que, como indicado na equação (2.20), representa o estado fundamental para uma correta densidade eletrônica.

Tendo como base \hat{H} da equação (2.9), obtem-se para a equação (2.23):

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n(\vec{r})] \quad (2.24)$$

onde o primeiro é o termo potencial, o segundo o termo interagente e o último é um potencial universal que está relacionado com a termo cinético de \hat{H} .

Apesar de estabelecer os funcionais que permitem a determinação do estado fundamental do sistema, o trabalho de Hohenberg e Kohn não determina a forma desses funcionais. No entanto, em trabalho posterior (KOHN; SHAM, 1965), Kohn e Sham estabelecem um conjunto de equações autoconsistentes para a determinação da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

2.1.3 As equações autoconsistentes de Kohn e Sham

Inicialmente, Kohn e Sham estabelece uma forma para o potencial $G[n(\vec{r})]$

$$G[n(\vec{r})] \equiv T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (2.25)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes com a mesma densidade $n(\vec{r})$, e o último termo é definido como a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $n(\vec{r})$.

Como o funcional energia assume um valor mínimo para a densidade eletrônica correta, a qualquer variação infinitesimal de $n(\vec{r})$, que conserve a quantidade máxima de partículas do sistema,

$$N = \int n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.26)$$

estabele

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n} = 0. \quad (2.27)$$

Substituindo a equação (2.25) na (2.24), depois na (2.27), encontra-se

$$v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n} = 0 \quad (2.28)$$

que pode ser reescrito como

$$\frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n} + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n} = 0 \quad (2.29)$$

Se, de forma análoga, o raciocínio estabelecido nas equação (2.27), (2.28) for considerado para um sistema não interagente, ou seja, os termos de interação da equação (2.24) nulos,

$$\frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n} + v_s(\vec{r}) = 0. \quad (2.30)$$

Desta forma, comparando as equações 2.29 e 2.30, será possível fazer a conexão entre os sistemas interagente e não interagente, escrevendo o termo $v_s(\vec{r})$, que representa um potencial arbitrário, justamente como

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n}. \quad (2.31)$$

Com o potencial $v_s(\vec{r})$ chega-se a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n}] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.32)$$

que levará a densidade eletrônica

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.33)$$

As equações (2.32) e (2.33) compõem o conjunto de equações autoconsistentes de Kohn e Sham. Partindo de um chute inicial da densidade eletrônica, constroe-se o potencial $v_s(\vec{r})$, e determina, via equação de Schrödinger, uma nova densidade eletrônica. O ciclo perdura até que a densidade eletrônica seja o mínimo de energia para o sistema. A energia total do estado fundamental, segundo Kohn e Sham, pode ser calculada através da expressão

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (2.34)$$

A proposta de transformar um sistema de muitos corpos interagentes em muitos sistemas de um corpo permitiu estabelecer uma solução para sistemas físicos que antes não poderiam ser resolvidos. Apesar disso, ainda há o entrave na construção de Kohn e Sham justamente no termo que incorpora a os efeitos de muitos corpos, não abordados nas teorias anteriores, conhecido como funcional energia de troca e correlação $E_{xc}[n(\vec{r})]$. Como este não é conhecido exatamente, aproximações para o termo de troca e correlação são utilizadas, com a finalidade de buscar resultados físicos satisfatórios.

2.1.4 Aproximações para $E_{xc}[n(\vec{r})]$

2.1.4.1 Aproximação da Densidade Local

A aproximação da densidade local (LDA) trata um sistema eletronicamente não homogêneo como localmente homogêneo. Isso é possível dividindo o material em volumes infinitesimais, que contribuem para a energia de troca e correlação (do sistema completo) como um gás de elétrons homogêneo de mesmo volume infinitesimal. Neste caso, há a seguinte forma para o funcional de energia de troca e correlação

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{hom} n(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.35)$$

onde $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ é energia por partícula para um gás de elétrons homogêneo, que pode ainda, ser dividida em contribuições apenas de troca e apenas de correlação

$$\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) = \epsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) + \epsilon_c^{hom}(n(\vec{r})). \quad (2.36)$$

Para uma densidade eletrônica que varie lentamente, o termo de correlação da equação (2.36) possui a forma

$$\epsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) = -\frac{3}{2\pi} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}. \quad (2.37)$$

Por outro lado, o termo de troca pode ser calculado numericamente.

Uma forma alternativa da aproximação LDA pode ser utilizada para sistemas que consideram a polarização de *spin*, a LSDA. Para estes sistemas, a densidade eletrônica é decomposta em termos dos elétrons com *spin up*, $n_{\uparrow}(\vec{r})$ e dos elétrons com *spin down*, $n_{\downarrow}(\vec{r})$.

$$n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (2.38)$$

Conseqüentemente, a energia total do sistema passa a ser um funcional das duas densidades

$$E[n(\vec{r})] = E[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (2.39)$$

Para o LSDA a energia de troca e correlação fica

$$E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.40)$$

Apesar de ser concebida para sistemas cuja densidade eletrônica varia lentamente (KOHNS; SHAM, 1965), Perdew, Burke e Wang (BURKE; PERDEW; WANG, 1998a), responsáveis por uma versão "melhorada" / da LDA, relatam o sucesso da dessa aproximação, mesmo três décadas depois de proposta, oferecendo precisão moderada, inclusive, para sistemas que a densidade varia rapidamente.

2.1.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

A proposta de tratar a energia de troca e correlação uma função do gradiente densidade eletrônica, além de dependente de $n(\vec{r})$, fez a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) se tornar mais adequada para descrever átomos moléculas e sólidos (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). O mérito está em tratar melhor a inomogeneidade quando comparado com o LSDA. Neste caso, o funcional de troca e correlação assume a forma

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] = \int f(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}n_{\uparrow}(\vec{r}), \vec{\nabla}n_{\downarrow}(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (2.41)$$

onde a função $f(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla n_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla n_{\downarrow}(\vec{r}))$ pode ser determinada de diferentes formas, dependendo da parametrização escolhida. Perdew *et al* propuseram as parametrizações para GGA bem difundidas na ciência, como a PW91 (PERDEW *et al.*, 1992) e a PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

2.1.4.3 Modelo de Hubbard

Mesmo com a melhora nos resultados trazida com a aproximação GGA, para o tratamento de muitos óxidos de metais de transição, os resultados obtidos com LSDA ou GGA apontam para uma incorreta característica magnética desses óxidos. Como observou Dudarev *et al* (DUDAREV *et al.*, 1998), o problema está associado a uma inadequada descrição da forte repulsão colombiana entre os elétrons $3d$ dos íons metálicos dos óxidos. Hubbard (HUBBARD, 1963) e (HUBBARD, 1964), na década de 60, já tinha observado que os elétrons d dos metais de transição exibem comportamento característico tanto do modelo de banda comum quanto do modelo atômico, de forma fortemente correlacionada, mas que os modelos de elétrons livres não levam em conta esse comportamento compatível com o modelo atômico para os elétrons em bandas estreitas. Desta forma, a proposta de Hubbard foi introduzir essa atomicidade de forma mais simples do que estabelecer interação colombiana desses elétrons em bandas estreitas, baseada em um hamiltoniano para o sistema de elétrons no mesmo sítio

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \mu \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}, \quad (2.42)$$

onde o primeiro termo do hamiltoniano representa a energia cinética dos elétrons, que inclui o termo de salto t_{ij} e os operadores criação e aniquilação, $c_{i,\sigma}^+$ e $c_{j,\sigma}$, respectivamente, o segundo termo está relacionado com a energia média dos elétrons dentro da banda, sendo μ o potencial químico e $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma}$ o operador número, e o último termo representa a interação entre os elétrons, cuja combinação entre o elemento de matriz associado à interação colombiana no sítio U e o operador número $n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}$ irão determinar a energia de repulsão entre dois elétrons com spins opostos dentro do mesmo sítio. Desta forma, a proposta da correção de Hubbard é justamente permitir a escolha dessa energia.

Para descrever o de forma mais realista os elétrons d de um óxido de metais de transição, por exemplo, Dudarev *et al* (DUDAREV *et al.*, 1998) apresenta outro hamiltoniano baseado na proposta de Hubbard,

$$\hat{H} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m,-\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m,-\sigma}, \quad (2.43)$$

onde U e J são também são elementos de matriz de interação colombiana e as somas para os operadores são feitas sobre as projeções do momento orbital, que para o orbital d fica $m, m' = -2, -1, \dots, 2$.

Com base no hamiltoniano apresentado na equação 2.43, segundo Dudarev *et al*, o funcional de troca e correlação assume a forma:

$$E_{xc}^{LSDA+U} = E_{xc}^{LSDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} (\langle n_{m,\sigma} \rangle - \langle n_{m,-\sigma} \rangle)^2, \quad (2.44)$$

que segue a mesma proposta de Hubbard, que é permitir a partir da escolhas dos parâmetros U e J , uma melhor descrição dos estados fortemente correlacionados.

2.2 Óxidos Semicondutores

Tendo em vista a relevância dos semicondutores para a tecnologia, o desenvolvimento de alternativas que associe a aplicabilidade com o custo de produção atrativo tem sido um caminho seguido pela ciência. Neste contexto, os óxidos semicondutores são alternativas interessantes, que já vêm sendo aplicados em células solares e telas sensíveis ao toque, eletrodos, detectores, entre outros, com o benefício da possibilidade de uma fabricação mais simplificada e econômica (SVENSSON; PEARTON; JAGADISH, 2013); (FORTUNATO; BARQUINHA; MARTINS, 2012). Pode-se destacar a grande utilização de filmes finos de óxido de índio dopado com estanho (ITO) como eletrodo transparente na maioria das telas sensíveis disponíveis no mercado (SVENSSON; PEARTON; JAGADISH, 2013). Além disso os avanços na eficiência nas células fotovoltaicas baseadas em óxido cúprico (Cu_2O), deixam esse óxido com caráter de promissor nas aplicações fotovoltaicas (DIMOPOULOS, 2018). Também, a confirmação de atividade biomédica do óxido de zinco (ZnO), atuando no tratamento de câncer (MISHRA *et al.*, 2017).

Os óxidos semicondutores, no geral, são semicondutores de largo gap (passando pelo final do ultravioleta e chegando ao infravermelho) e característicos por sua condutividade. A inserção de dopantes em sua estrutura permite a um controle melhor de suas propriedades elétricas e ópticas, ampliando assim a gama de aplicações. Quando a dopagem é feita com metais magnéticos, os óxidos semicondutores se destacam por apresentar propriedades ferromagnetismo à temperatura ambiente, como são os casos do ZnO , TiO_2 ou SnO_2 dopados com Co ou Fe, que é uma característica pouco comum para os outros

semicondutores magnéticos (PRELLIER; FOUCHET; MERCEY, 2003). Desta forma, os O-SMD também assumem um caráter promissor para a spintrônica, justificando o grande interesse da ciência nos estudos relacionados a eles.

Dentro do grupo de óxidos semicondutores relevantes para a ciência há o SnO_2 . Caracterizado por ser a fonte natural mais abundante de Sn, formando o mineral conhecido como cassiterita, o SnO_2 é classificado como um óxido metálico semiconductor do tipo N com um gap de 3,6 eV (SANTOS, 2015). Na forma mineral, o dióxido de estanho se cristaliza na forma rutila, cuja a célula primitiva pertencente ao grupo de simetria $P4_2mm$, sendo assim, tetragonal com parâmetros de rede $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,186 \text{ \AA}$ e base de seis átomos (Figura 1) (BORGES, 2011). Neste caso, cada átomo de estanho está no centro geométrico de um pseudo-octaedro, com os átomos de oxigênio localizados nos vértices.

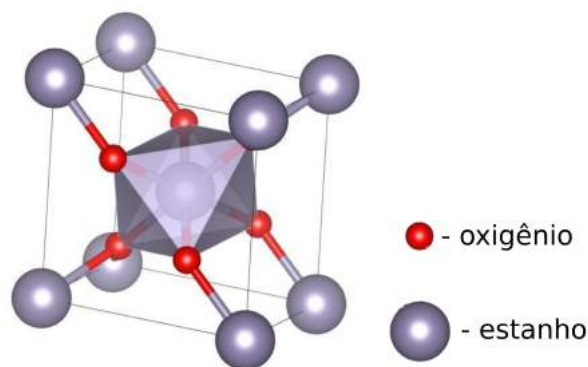


Figura 1 – Célula unitária do dióxido de estanho. Adaptado de (BITTENCOURT, 2013).

Apesar do SnO_2 na sua forma estequiométrica apresentar comportamento quase isolante, são justamente as características elétricas, combinadas com as propriedades ópticas, que despertam o interesse da ciência neste óxido semiconductor. Na forma intrínseca, por exemplo, o SnO_2 tem vasta aplicação como sensor de gás (OHGAKI et al., 2010); (MOHANTA; AHMARUZZAMAN, 2016), no entanto, é com a presença de impurezas que assume o caráter versátil. Pode-se citar dopagens com elementos químicos como Co (KOROTCENKOV et al., 2013), Ni e Mn (NOMURA et al., 1989) e Pd (WANG et al., 2016) como responsáveis pela melhoria na detecção de gases com o SnO_2 ; Além disso já foi relatado que a sensibilidade à vapores de álcool foi significativamente melhorada com a dopagem com Pt (LING; TSAI, 2006). Também sabe-se da presença do F na estrutura do SnO_2 , atuando sobre a condutividade e propriedades ópticas, permitindo a utilização em células fotovoltaicas (AJILI; CASTAGNE; TURKI, 2015). Além das propriedades catalizadoras ou a influência no armazenamento de carga nas baterias de lítio, que os compostos com o SnO_2 apresentam (MOHANTA; AHMARUZZAMAN, 2016).

Enquanto O-SMD o SnO_2 mantém a sua versatilidade, configurando-se como um material em potencial para a spintrônica. Devido a variedade de técnicas de produção (MOHANTA; AHMARUZZAMAN, 2016), no que diz respeito ao crescimento do cristal,

inserção de impurezas e/ou manifestação de defeitos, é possível encontrar na literatura trabalhos que destacam diferentes propriedades magnéticas nas amostras produzidas ou analisadas. Mesmo sem a presença de dopagens, já é possível obter ferromagnetismo à temperatura ambiente no SnO₂, induzido por vacâncias de oxigênio (MANIKANDAN et al., 2018); (ZHANG et al., 2010); (SAKTHIRAJ; HEMA; KUMAR, 2017). No que diz respeito ao SnO₂ dopado com metais de transição magnéticos como Ni, Fe, Co ou Mn, nota-se também a manifestação de propriedades magnéticas, cuja as características dependem dos tipos de dopantes, concentrações e impurezas no semiconductor. Pode-se citar relatos de comportamento paramagnético em nanopartículas dopadas com Co (ALI et al., 2015) e em nanoestruturas dopadas com Ni (DWIVEDI et al., 2015), além de ferromagnético em um filme fino dopado com Co (GOPINADHAN et al., 2006) e em nanopartículas dopadas com Fe ou Ni (SHARMA et al., 2011), ou, também, metamagnético, em nanoestruturas co-dopadas com Ce e Fe ou Ce e Co (VERMA; KOTNALA, 2016) e em nanocristais co-dopados com Fe e Cu (MOUNKACHI et al., 2014). Com tantas possibilidades, o SnO₂ torna-se uma alternativa interessante, abrangendo uma gama de aplicações que possam ser de interesse da spintrônica.

2.3 Magnetismo

Da mesma forma que a interação com os campos elétricos e gravitacionais com os corpos, evidenciam propriedades intrínsecas dos materiais, como carga e massa, respectivamente, a interação com os campos magnéticos também evidenciam uma propriedade, o spin. Em composição com momento angular orbital, o momento magnético de spin produz a grandeza fundamental do magnetismo: o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$, que classicamente é equivalente a um circuito de corrente I (fechado) que delimita uma área A ,

$$\vec{\mu} = I\vec{A}, \quad (2.45)$$

como pode ser visto na figura 2-a.

Considerando o elétron orbitando o núcleo composto por um próton, como no caso do átomo de hidrogênio (figura 2-b), cujo movimento teria órbita circular de raio r e velocidade $v = 2\pi r/\tau$, com τ sendo o período de revolução, pode-se determinar a corrente elétrica associado ao movimento como $I = -e/\tau$. Considerando também que a quantização de energia estipula a estabilidade das orbitas eletrônicas através da relação $\hbar n = m_e v r$, com $n = 1$ para o átomo de hidrogênio, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e m_e e e representam a carga e massa do elétron, respectivamente, pode-se escrever, com base na equação 2.45, o momento magnético do elétron no átomo de hidrogênio como

$$\mu = \pi r^2 I = -\frac{e\hbar}{2m_e} = \mu_B, \quad (2.46)$$

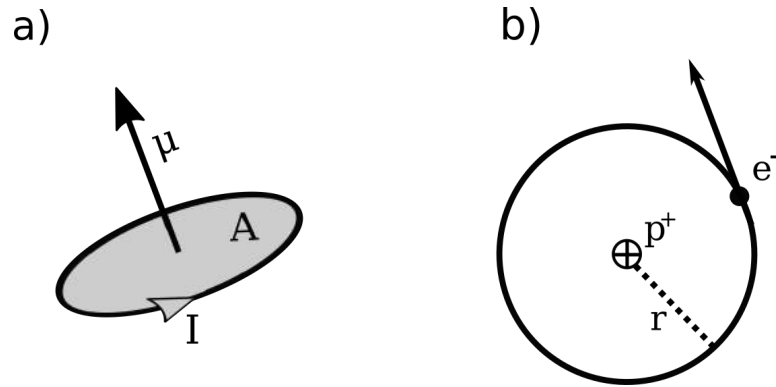


Figura 2 – Momento de dipolo magnético: a) associado a circuito de corrente b) associado a um elétron em um átomo de hidrogênio orbitando com velocidade v em torno do núcleo.

que é definido como a unidade fundamental do magnetismo, o magneton de Bohr μ_B . Neste caso μ_B vale $9,27 \times 10^{-24}$ no A/m² (S.I) e $9,27 \times 10^{-24}$ emu (CGS).

Para a escala macroscópica pode-se definir a magnetização \vec{M} com a densidade de momentos de dipolo magnéticos de um corpo, portanto

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mu}_T}{V} = \frac{N}{V} \vec{\mu}, \quad (2.47)$$

sendo $\vec{\mu}_T$, a soma de todos os N momentos de dipolo magnéticos dentro do volume V do corpo.

Na presença de um campo magnético externo \vec{H} , os momentos de dipolo podem ser alinhados na direção, resultando em uma resposta na forma de um campo magnético induzido \vec{B} , que assume a forma

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.48)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

Pode-se, ainda, estabelecer o efeito direto do campo magnético sobre a magnetização

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (2.49)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética e representa a o fator de magnetização de corpo em função do campo magnético.

Combinando as equações 2.48 e 2.49, pode-se escrever o campo magnético induzido

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}, \quad (2.50)$$

onde $\mu_r = 1 + \chi$ é a permeabilidade relativa do material, que representa sua capacidade de condução de linhas de campo magnético.

As características das susceptibilidade e, conseqüentemente, da permissividade relativa dos materiais permitem classificá-los em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos, que serão discutidos nos tópicos a seguir.

2.3.1 Diamagnéticos

O diamagnetismo é a classe magnética pertencente a todos os materiais. As manifestações magnéticas associadas à esta classe são bem pequenas, e, no geral, são encobertas por outras manifestações mais intensas. O momento magnético dos átomos que compõem um diamagnético é tipicamente nulo (figura 4-a).

Para um material diamagnético, presença de um campo magnético induz um momento orbital ou de spin que se opõe ao campo externo, como estabelecido pela lei de Lenz. Neste caso a expressão semiclássica da susceptibilidade diamagnética pode ser deduzida a partir da equação de Larmor (COEY, 2010), que estabelece a frequência de precessão ω_L de um elétron em função do campo magnético B (figura 3):

$$\omega_L = \gamma B, \quad (2.51)$$

sendo $\gamma = -e/2m_e$ a razão giromagnética.

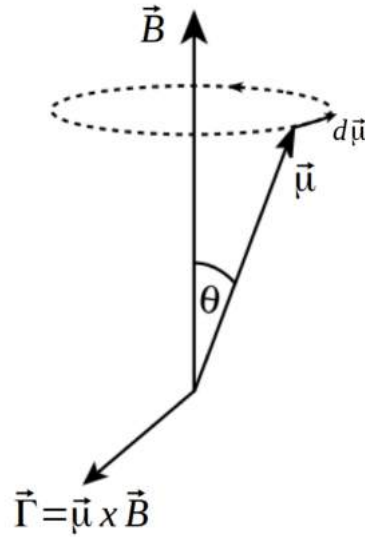


Figura 3 – Torque em um momento magnético causado por um campo externo. Adaptado de Coey (COEY, 2010).

Partindo da consideração que o momento angular induzido é definido por $L = m_e \omega_L [\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle]$, sendo $[\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle]$ a média quadrada do raio projetado no plano perpendicular ao campo, e que a momento magnético induzido, associado ao elétron orbitando, é $\mu = \gamma L$, com o auxílio da equação 2.51, chega-se a

$$\mu = -\gamma^2 m_e [\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle] B. \quad (2.52)$$

Sendo, então, contabilizados os momentos magnéticos associados aos elétrons em um material de volume V , será possível escrever a susceptibilidade diamagnética, considerando as equações 2.47 e 2.49 e $B = \mu_0 H$ (vácuo), além do resultado obtido em 2.52, na seguinte forma:

$$\chi_D = -\frac{ne^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e}, \quad (2.53)$$

onde o raio quadrado médio foi reescrito como $\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2}[\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle]$ e γ escrito em termos dos parâmetros do elétron. Como observado por Coey, para um material com $n \approx 6 \times 10^{28}$ átomos por m^3 e $\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx 0,2$ nm, a susceptibilidade diamagnética fica na ordem de 10^{-5} , ou seja muito pequena.

Os comportamentos da magnetização em função do campo magnético e a susceptibilidade em função da temperatura para um diamagneto podem ser vistos na figura 4, cujas curvas negativas estão de acordo com as equações 2.52 e 2.53.

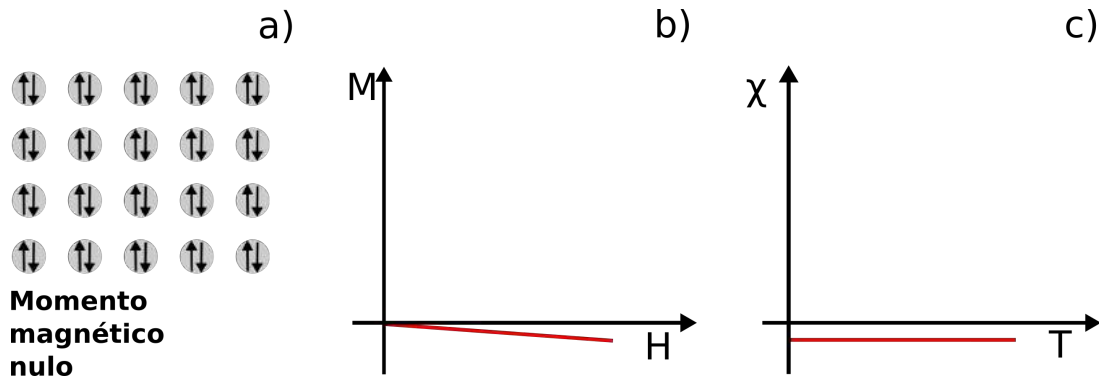


Figura 4 – Comportamento diamagnético: a) Momentos magnéticos nos átomos que compõem o material b) Magnetização em função do campo magnético; b) susceptibilidade em função da temperatura. Adaptado de Bradford (BRADFORD, 2012).

Tendo em vista que a manifestação de propriedades diferentes do diamagnetismo, como o paramagnetismo ou os ordenamentos magnéticos, está ligada à presença de elétrons desemparelhados dentro de alguns orbitais do material, é interessante avaliar como se estabelece a distribuição dos estados em átomos, íons, moléculas, etc. Portanto, antes de discutir os comportamentos magnéticos supracitados, serão apresentadas a regras de Hund

2.3.2 Regras de Hund

Em um átomo com a presença de elétrons interagentes desemparelhados dentro um orbital parcialmente preenchido há, considerando os momentos angulares orbitais \vec{L} e de spin \vec{S} , em cada elétron (com número quânticos l e s , respectivamente), $(2l+1)(2s+1)$ estados possíveis. Cada configuração dentro desse orbital, que é resultado da combinação de formas diferentes os momentos angular dos elétrons, tem um custo energético distinto

par sua formação. Para estabelecer a configuração de mínima energia desse orbital, e consequentemente do átomo, é possível utilizar um conjunto de regras empíricas simplificadas relacionadas com os momentos angulares orbitais, de spin e total ($\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$), conhecidas como regras de Hund (ASHCROFT; MERMIN, 2011); (BLUNDELL, 2001).

Primeira Regra: maximizar S . Tendo em vista que princípio de exclusão de Pauli impede elétrons com spins paralelos de ocuparem o mesmo orbital o preenchimento de diferentes orbitais com a mesma orientação de spin vai promover uma redução na interação colombiana.

Segunda Regra: maximizar L . Mais uma vez, visando reduzir a interação colombiana, deve-se priorizar a o preenchimento dos orbitais com elétrons rotacionando no mesmo sentido, permitido que os elétrons se evitem mais facilmente.

Terceira Regra: minimizar J , assumindo $J = |L - S|$, se a camada estiver menos da metade preenchida, ou maximizar J , fazendo $J = L + S$ se a camada estiver mais da metade preenchida. Neste caso, busca-se minimizar a energia que associada ao acoplamento spin-órbita.

2.3.3 Paramagnéticos

O paramagnetismo é a classe magnética dos materiais que apresentam fontes discretas de momento magnético randomicamente orientados (Figura 5-a), caracterizados por não interagir entre si. Na presença de um campo externo, os spins desses elétrons desemparelhados tendem a se alinhar com um campo apresentando magnetização e susceptibilidade positiva. No geral, a contribuição do orbital parcialmente preenchido sobre a susceptibilidade domina completamente a contribuição diamagnética dos subníveis preenchidos, tornando o paramagnetismo evidente nesses casos.

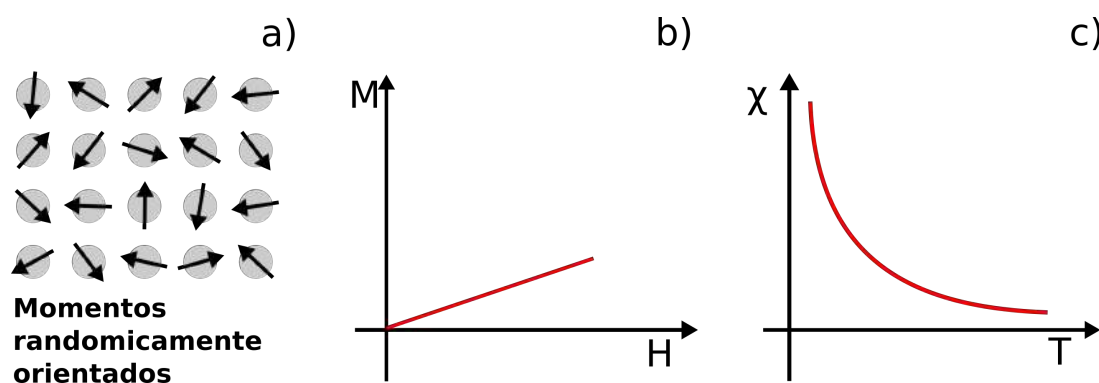


Figura 5 – Comportamento paramagnético: a) Momentos magnéticos nos átomos que compõem o material b) Magnetização em função do campo magnético; c) Susceptibilidade em função da temperatura. Adaptado de Bradford (BRADFORD, 2012) e Smart e Moore (SMART; MOORE, 2016).

Para descrever a magnetização e susceptibilidade no caso paramagnético, parte-se

do pressuposto que a densidade de magnetização $M(H)$ de um sistema quântico-mecânico de volume V , a temperatura $T = 0$ e dentro de um campo uniforme H é definida como

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_o(H)}{\partial H}, \quad (2.54)$$

onde $E_o(H)$ é a energia do estado fundamental na presença de H (BLUNDELL, 2001). Considerando então, esse sistema em equilíbrio térmico a uma temperatura T , a densidade de magnetização assume a forma

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n(H) e^{-E_n(H)/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n(H)/k_B T}}, \quad (2.55)$$

que representa a média de equilíbrio térmico da densidade de magnetização em cada estado de energia $E_n(H)$, em que k_B é a constante de Boltzmann e

$$M_n(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H}. \quad (2.56)$$

Para o equilíbrio térmico, a função de partição canônica Z para esse sistema é

$$Z = \sum_n e^{-E_n(H)/k_B T}, \quad (2.57)$$

que, levando em consideração a energia livre de Helmholtz $F = -k_B T \ln Z$, permite escrever a magnetização no formato termodinâmico

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H}. \quad (2.58)$$

Se apenas os estados $2J+1$ mais baixos forem termicamente excitados com probabilidade significativa, a função partição do sistema (equação 2.57) assume a forma

$$Z = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta g \mu_B H J_z}, \quad (2.59)$$

sendo $\beta = 1/k_B T$, μ_B é o magneton de Bohr e g o fator g de Landé. Como Z progride geometricamente, considerando a soma de uma progressão geométrica finita, a função partição fica

$$Z = \frac{\sinh[(2J+1)\frac{x}{2}]}{\sinh(\frac{x}{2})}, \quad (2.60)$$

onde $x = \beta g \mu_B H J$.

Para determinar a magnetização em N estados desse sistema, escreve-se a equação 2.58 explicitamente em termos da função de partição, levando em consideração a relação entre F e Z , portanto

$$M = \frac{N}{V} \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial H}, \quad (2.61)$$

onde, substituindo o resultado da equação 2.60, chega-se a

$$M = M_s B_J(x), \quad (2.62)$$

que é composta pela magnetização de saturação $M_s = \frac{N}{V}g\mu_B J$ e a função de Brillouin $B_J(x)$ definida por

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} + \coth \frac{2J+1}{2J}x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J}x \quad (2.63)$$

cujo comportamento para diversos valores de J pode ser visto na figura 6.

O comportamento da magnetização em função do campo magnético (eq)

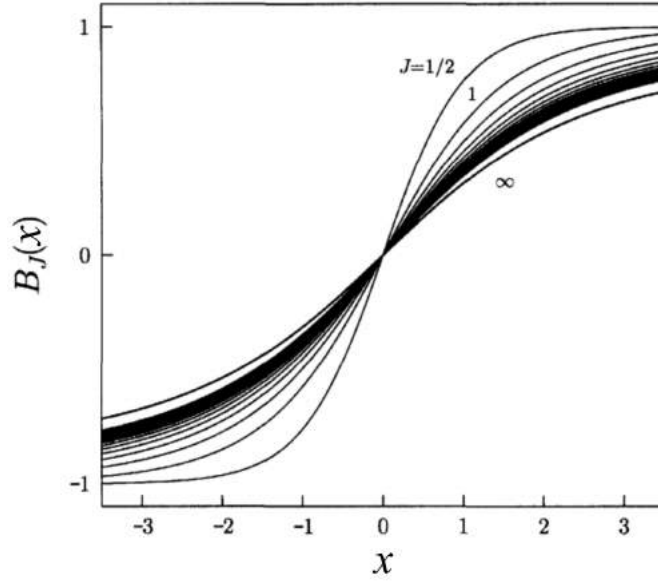


Figura 6 – Representação gráfica da função de Brillouin para diferentes valores de J .

Considerando x pequeno, ou seja, $g\mu_B H \ll k_B T$, a expansão em série de Taylor para a função cotangente hiperbólica permite simplificar a função de função de Brillouin, assim,

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + O(x^3), \quad B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J}x + O(x^3), \quad (2.64)$$

e, portanto a susceptibilidade magnética para o paramagnetismo, obtida considerando a aproximação da equação 2.64 na 2.62 e substituindo na 2.49, fica

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T}, \quad (2.65)$$

onde a dependência da susceptibilidade com o inverso da temperatura (figura 5-c) é conhecida como Lei de Curie

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad \text{sendo } C = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B}, \quad (2.66)$$

a constante de Curie.

No caso da magnetização obtida equação 2.62), considerando a aproximação da equação 2.64, observa-se a presença de um comportamento linear em função do campo H , como pôde ser visto na figura 5-b.

Faz-se necessário levantar algumas observações. Em relação a lei de Curie apesar da condição $g\mu_B H \ll k_B T$ ser uma restrição, a sua validade é satisfeita para uma enorme gama de campos e temperaturas (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Além disso, a descrição para o paramagnetismo abordada nessa seção não é válida para $J = 0$, cuja abordagem correta é o paramagnetismo de Van Vleck, caracterizado por uma pequena e positiva susceptibilidade que não depende da temperatura. Uma explanação sobre o paramagnetismo de Van Vleck pode ser encontrada no texto de Blundell (BLUNDELL, 2001).

2.3.4 Ordenamento Magnético

Enquanto os paramagnéticos dependem de um campo magnético para apresentar uma magnetização, há outros de materiais que apresentam momento magnético total não nulo na ausência de um campo. Essa última característica está associada a um alinhamento mútuo dos momentos magnéticos no interior do material, que por sua vez se deve a interação desses momentos. Desta forma, a chave para um ordenamento magnético são os mecanismos de troca, resultantes da interação, que atuam nos estados desemparelhados dentro do corpo e que resultam no alinhamento característico do ordenamento. Portanto, antes de tratar alguns casos de ordenamento magnético, faz-se necessário abordar sobre os mecanismos de troca mais comuns.

2.3.4.1 Interações de Troca

-*Troca Direta*: surge da interação direta entre dois íons, cujo processo de troca, pode ser entendido com base na Hamiltoniana de Heisenberg

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad (2.67)$$

que aborda o caso de 2 spins, onde J_{ij} é a constante de troca entre o i -ésimo e j -ésimo spins. Sendo J_{ij} positivo há um favorecimento de spins paralelos (triplete) e se J_{ij} for negativo, favorece spins antiparalelos (singlete). Neste caso, estando os elétrons no mesmo átomo, segundo as regras de Hund, há uma tendência de formar tripletos, como o caso do átomo de hélio. Por outro lado, caso elétrons estejam associados a átomos distintos, onde a interação acontece devido a superposição das distribuições de carga, como no caso do gás hidrogênio, observam-se que os estados antiparalelos são os menos energéticos, formando os singletos. A figura 7-a esquematiza essa interação.

-*Supertroca*: definida como uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não próximos, que é mediada por um íon não magnético vizinho entre eles (figura 7-b). No caso de óxidos, por exemplo, este tipo de troca leva para estados antiferromagnéticos. Para o caso ferromagnético, a supertroca pode acontecer na transição de um elétron vindo de um orbital ocupado em um íon magnético, para um desocupado em outro íon também

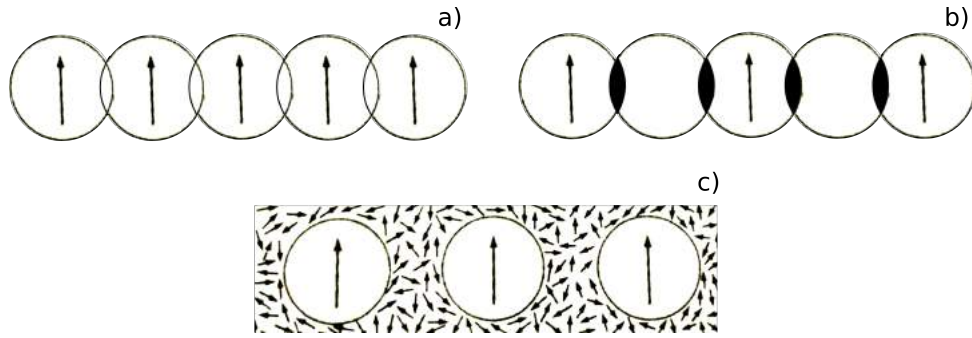


Figura 7 – Esquemas para alguns mecanismos de troca: a) troca direta; b) supertroca; c) Troca indireta mediada por elétrons de condução.

magnético. Nessa transferência, como estabelecido pela regra de Hund, há a formação de estados desemparelhados.

-Troca indireta em Metais: caso de troca indireta mediada por elétrons de condução. Neste caso, um momento magnético localizado interage com os elétrons de condução do material, induzindo uma polarização de spin em torno dele. Esta polarização é propagada ao longo do material resultando na interação com um outro momento magnético localizado a uma distância r do primeiro. Uma das mais conhecidas modalidades trocas indiretas em metais é RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yoshida), que é caracterizada pela determinação do ordenamento em função da distância r entre os momentos magnéticos localizados. Para isso, o termo de troca da Hamiltoniana de s spins (equação 2.67) assume a forma

$$J(r) \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}, \quad (2.68)$$

onde k_F é o raio da superfície de Fermi. Com esse formato, $J(r)$ pode assumir valores positivos e negativos levando a ordenamentos ferromagnético e antiferromagnéticos, respectivamente. A troca RKKY, por ser de longo alcance, é o tipo de interação considerada dominante em semicondutores magnéticos diluídos (WERPACHOWSKA; WILAMOWSKI, 2011).

2.3.4.2 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é a classe magnética dos materiais que apresentam fontes de momento magnético interagentes, cujo alinhamento paralelo, resultante dessa interação, leva a uma magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo magnético externo (figura 8). Neste caso, o alinhamento está associado a temperatura do material, onde o aumento dessa temperatura, pode levar a desordem e a respectiva destruição do ferromagnetismo.

A proposta de Pierre Weiss para abordar o ferromagnetismo foi considerar que a interação de um determinado momento magnético em um material, com os outros

momentos, pode ser suposta como um campo molecular proporcional à magnetização

$$\vec{H}_m = \lambda \vec{M}, \quad (2.69)$$

sendo λ uma constante que parametriza o campo molecular como uma função da magnetização que depende do termo de troca (BLUNDELL, 2001). Portanto se um campo externo H for aplicado, o campo total no material resulta em

$$\vec{H}_t = \vec{H} + \vec{H}_m = \vec{H} + \lambda \vec{M}. \quad (2.70)$$

Então, a magnetização determinadas na seção 2.3.3 podem ser reconstruída considerando o campo molecular, onde as equações 2.62 e 2.63 passam a depender do parâmetro $x = \beta g \mu_B (H + \lambda M)$. Como a magnetização aparece explicitamente e também implicitamente com a utilização do novo x , a reconstrução tem o formato

$$M = M_S \left\{ \frac{2J+1}{2J} + \coth \left[\frac{2J+1}{2J} (\beta g \mu_B (H + \lambda M)) \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{1}{2J} (\beta g \mu_B (H + \lambda M)) \right] \right\}, \quad (2.71)$$

que não apresenta solução analítica trivial. No entanto, algumas observações podem ser tomadas analisando-a em função da temperatura.

Como já citado, o aumento da temperatura pode levar à destruição do ordenamento, portanto há uma temperatura crítica T_C que faz a transição do estado ferromagnético para o paramagnético. Acima dessa temperatura ($T > T_C$), como o campo molecular associado ao ordenamento desaparece, a magnetização abordada na equação 2.71 assume a mesma forma obtida na equação 2.62, ou seja, o caso paramagnético, caracterizado por apresentar magnetização nula na ausência de campo magnético externo. No entanto, abaixo da temperatura crítica ($T < T_C$) a equação 2.71 resulta em uma magnetização espontânea não nula, mesmo para $H = 0$.

A temperatura crítica pode ser determinada partindo da modificação da susceptibilidade devido à presença do campo molecular. Desta forma, considerando a definição de susceptibilidade (equação 2.49), cujo o campo total foi modificado pelo campo molecular (equação 2.70),

$$\vec{M} = \chi (\vec{H} + \lambda \vec{M}), \quad (2.72)$$

além disso, considerando a condição $g \mu_B H \ll k_B T$ que vai permitir escrever a susceptibilidade na forma da Lei de Curie (equação 2.66), chega-se a

$$\vec{M} = \frac{C}{T} (\vec{H} + \lambda \vec{M}). \quad (2.73)$$

Assim, a susceptibilidade pode ser reescrita no formato da Lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - T_C}, \quad (2.74)$$

onde a temperatura crítica $T_C = C\lambda$, também conhecida como a temperatura de Curie, é

$$T_C = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2 \lambda}{3} \frac{J(J+1)}{k_B}, \quad (2.75)$$

O comportamento da susceptibilidade um ferromagneto em função da temperatura pode ser visto na figura 8-c, que exhibe o T_C como o ponto de transição entre os comportamentos ferromagnético e paramagnético. Faz-se necessário salientar que a lei de Curie-Weiss (equação 2.74) prevê uma divergência em $T = T_C$, não sendo compatível com a figura 8-c para todo o intervalo de temperatura, mas apenas para $T > T_C$.

No que diz respeito à magnetização em função do campo incidente para um ferromagneto (figura 8-b), nota-se que o processos de interação dentro do material leva a um comportamento não simétrico com o campo. A composição dos materiais ferromagnéticos, distribuída em domínios magnéticos, como prevista por Weiss (ASHCROFT; MERMIN, 2011), fornece uma explicação plausível para esse comportamento. Neste caso, a medida que o campo vai sendo aplicado, os domínios que estão orientados em função das características estruturais do material passam a se alinhar com o campo externo até um limite conhecido magnetização de saturação M_S , ponto onde todos os domínios estão alinhados. Com a retirada do campo, no geral, o alinhamento persiste, gerando a magnetização de remanência M_R . Por fim, para levar o material para a condição desmagnetizada, faz-se necessária a aplicação de um campo em direção oposta à magnetização, conhecido como campo coercitivo H_C . Desta forma os parâmetros M_S , M_R e H_C caracterizam o material ferromagnético.

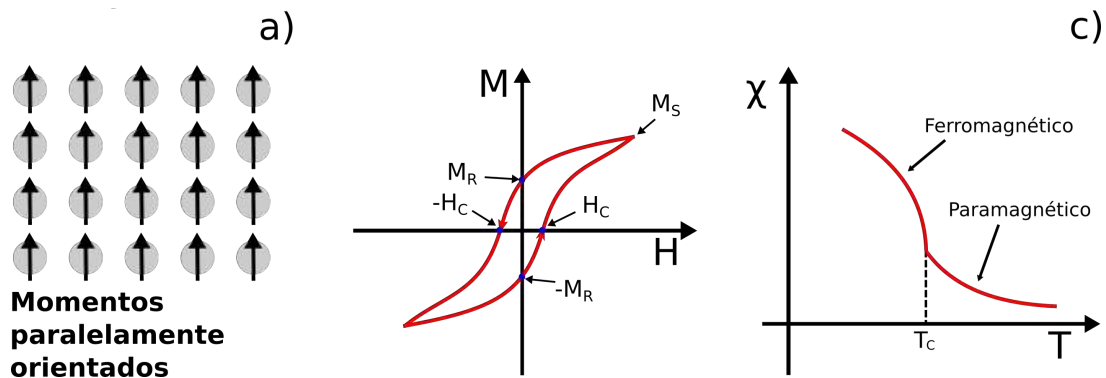


Figura 8 – Comportamento ferromagnético: a) Momentos magnéticos nos átomos que compõem o material; b) Magnetização em função do campo magnético; c) Susceptibilidade em função da temperatura. Adaptado de Bradford (BRADFORD, 2012) e Smart e Moore (SMART; MOORE, 2016).

2.3.4.3 Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo também é a classe magnética dos materiais que apresentam fontes de momento magnético interagentes. No entanto, os mecanismos de troca que atuam neste material levam para um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos

(figura 9-a). Como o alinhamento está presente no antiferromagnetismo, a construção da teoria com base no campo molecular realizada na seção 2.3.4.2 também se aplica. A estratégia é separar o material em duas sub-redes up (+) e down (-) com momentos magnéticos paralelos de tal forma que cada uma cria um campo $\vec{H}_+ = \lambda\vec{M}_+$ e $\vec{H}_- = \lambda\vec{M}_-$, respectivamente, cujos campos são idênticos mas orientados em sentidos opostos. Portanto, serão obtidos resultados equivalentes ao obtido na equação 2.71, para as duas sub-redes com metade dos átomos, na forma

$$M_{\pm} = M_S \left\{ \frac{2J+1}{2J} + \coth \left[\frac{2J+1}{2J} (\beta g \mu_B (H + \lambda M_{\pm})) \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{1}{2J} (\beta g \mu_B (H + \lambda M_{\pm})) \right] \right\}, \quad (2.76)$$

levando às mesmas considerações: temperatura crítica T_C que faz a transição do estado ferromagnético (de cada sub-rede) para o paramagnético, acima dessa temperatura ($T > T_C$) o ordenamento desaparece resultando em uma magnetização nula na ausência de campo magnético externo e abaixo da temperatura crítica ($T < T_C$) a equação 2.71 resulta em uma magnetização espontânea não nula, mesmo para $H = 0$. No entanto, como as magnetizações são idênticas e com sinais opostos, a magnetização espontânea total material é nula,

$$M = M_+ + M_- = 0, \quad (2.77)$$

resultando apenas em uma contribuição linear com o campo magnético incidente figura (9-b).

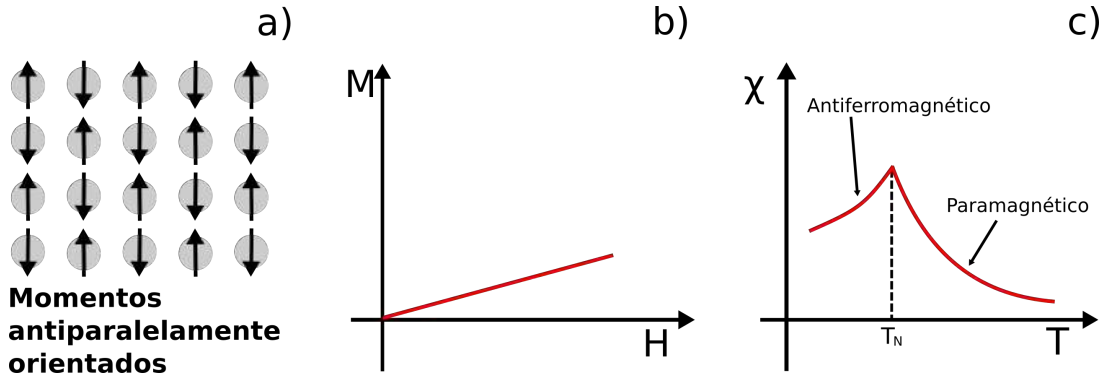


Figura 9 – Comportamento antiferromagnético: a) Momentos magnéticos nos átomos que compõem o material; b) Magnetização em função do campo magnético; c) Susceptibilidade em função da temperatura. Adaptado de Bradford (BRADFORD, 2012) e Smart e Moore (SMART; MOORE, 2016).

No caso da susceptibilidade antiferromagnética, ela também assume o formato da lei de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} = \frac{C}{T + T_N}, \quad (2.78)$$

sendo,

$$T_N = -T_C = -\frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2 |\lambda| J(J+1)}{3 k_B}, \quad (2.79)$$

cujo sinal negativo vem do λ , que depende do termo de troca (negativo para antiferromagneto).

O comportamento da susceptibilidade antiferromagnética em função da temperatura pode ser visto na figura 9-c, que exhibe o T_N como o ponto de transição entre os comportamentos antiferromagnético e paramagnético. Como observado para o caso ferromagnético, a lei de Curie-Weiss não é compatível com a figura 9-c para todo o intervalo de temperatura, mas apenas para $T > T_C$.

A análise das leis de Curie (equação 2.66) e de Curie-Weiss (equações 2.74 e 2.78) leva a uma importante associação da Temperatura crítica com a classe magnética, sendo $T_C = 0$ associado ao paramagnetismo, $T_C > 0$ ao ferromagnetismo e $T_C < 0$ ao antiferromagnetismo.

3 Materias e Métodos

Neste capítulo será abordada a metodologia utilizada para desenvolver o trabalho descrito nesta Tese, onde os aspectos da deposição serão discutidos, as técnicas de caracterização serão apresentadas e, por fim, a metodologia de cálculo teórico será exposta.

3.1 Pirólise de Spray

A produção de materiais com algum interesse físico específico requer a aplicação de uma técnica específica que tem a finalidade de viabilizar a produção do filme e permitir a reprodutibilidade dos resultados. Quando o foco é a produção de filmes finos semicondutores, como o SnO_2 , há uma variedade de técnicas que se destacam pelas específicas características de cada uma. A literatura destaca na produção de SnO_2 , dopado ou não, técnicas como Sputtering (CHEN et al., 2017); (KÖRBER; ÁGOSTON; KLEIN, 2009), Sol –Gel (VIJAYARANGAMUTHU; RATH, 2014); (RANI; ROY; BHATNAGAR, 2007), CVD (chemical vapor deposition) (MOL et al., 2006); (DAVAZOGLOU, 1997), PLD (pulsed laser deposition) (HONG et al., 2005); (ZHOU et al., 2009), método hidrotérmico (YU et al., 1997); (OTHMEN et al., 2018). A Pirólise de Spray (MOONEY; RADDING, 1982), que é uma das técnicas mais utilizadas na fabricação de SnO_2 , tem seu sucesso pela versatilidade, simplicidade, baixo custo e alta eficiência na produção de filmes finos de óxidos (KOROTCENKOV et al., 2001); (MOKARIPOOR; BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2015); (PATIL, 1999), tendo em vista a dispensa do uso de vácuo, manipulação química elaborada ou alto custo de deposição, que são requisitos encontrados nas outras técnicas.

A pirólise de spray consiste na pulverização de uma substância precursora até a superfície de um substrato aquecido, resultando na fixação da substância de interesse (obtida por reações químicas) sobre este substrato e evaporação dos demais materiais. O mecanismo de formação do filme, como descrito por Nakaruk e Sorrell (NAKARUK; SORRELL, 2010) e Sears e Gee (SEARS; GEE, 1988) consiste na pulverização de gotas que se reduzem pela ação da temperatura à medida que se aproxima do substrato aquecido, passando pela forma precipitada da substância precursora, até chegar a fase de vapor imediatamente em cima do substrato. Neste instante, na superfície, ocorre a reação de decomposição ou oxidação que dará origem ao material depositado.

A figura 10 esquematiza o mecanismo de formação do filme considerando a temperatura do substrato e o tamanho inicial da gota. Neste caso, o cenário **C** é o que deveria produzir o filme em melhores condições, em detrimento do **A**, cuja gota chega à superfície do filme, resultando em uma incompleta reação e formação de "ilhas" na superfície do filme, ou do cenário **B** onde o precipitado chega até a superfície para se decompor ou

oxidar, deixando cristalitas que ressaem a superfície do filme, ou o cenário **D**, cuja oxidação acontece antes da substância chegar ao substrato, resultando em um filme sem aderência. No entanto, faz-se necessário um eficiente controle no tamanho da gota e da temperatura, para que os regimes otimizados de deposição do filme sejam alcançados.

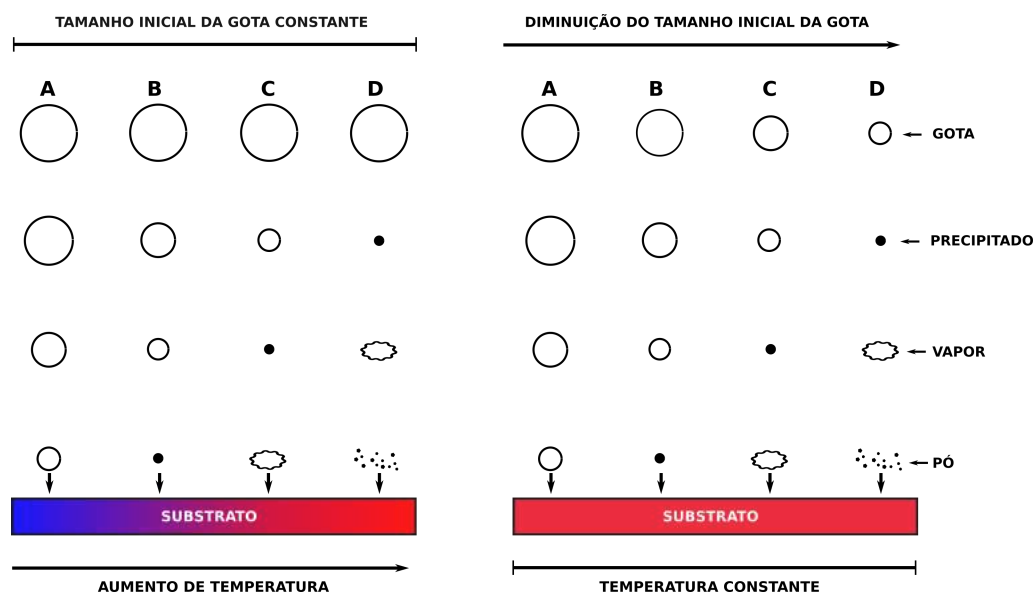


Figura 10 – Mecanismo de deposição por pirólise de spray em função da temperatura do substrato ou tamanho inicial da gota. Adaptado de (NAKARUK; SORRELL, 2010).

Uma montagem para a deposição por pirólise de spray consiste basicamente em um sistema de atomização da substância precursora, combinado com um sistema de aquecimento para o substrato. No entanto, há uma diversidade de propostas metodológicas dentro da pirólise de spray, cuja eficácia na produção de filmes depende de um conjunto específico de parâmetros a serem controlados em cada proposta. (OLIVEIRA, 2015); (PATIL, 1999). Devido à quantidade de parâmetros preponderantes para a qualidade dos filmes produzidos, a influência dessas características na deposição foram estudados na literatura. Korotcenkov *et al.* (KOROTCENKOV *et al.*, 2001), em um das suas publicações sobre a fabricação de SnO₂ para sensores de gás, fez um levantamento de como parâmetros como a temperatura do substrato, a pressão do fluido de arraste (que está relacionado com o fluxo da solução precursora) e a distância entre o substrato e o atomizador, interferem nas propriedades morfológicas e elétricas. Ainda neste trabalho, observou que a substituição do álcool por água destilada, na produção da substância precursora traz benefícios na deposição de filmes com interesse na detecção de gases. Tal levantamento, como cita Korotcenkov *et al.*, indica que a técnica empregada permite a fabricação de filmes com o controle de suas características.

Outros trabalhos publicados seguem essa linha de análise: o próprio Korotcenkov, com outros autores (KOROTCENKOV; BRINZARI; BORIS, 2008), abordaram a influência

da dopagem sobre as propriedades morfológicas, além de reavaliar a os efeitos da variação da temperatura do substrato, mas com enfoque na textura do filme e formação do cristalito em um outro trabalho (KOROTCENKOV *et al.*, 2005); a influência da temperatura do substrato sobre a textura e a resistividade dos filmes foi estudada por Rozati (ROZATI, 2006) Miao *et al.* (MIAO *et al.*, 2010), Fantini e Torriani (FANTINI; TORRIANI, 1986) (que também considerou a influência da concentração de flúor na solução) e Patil *et al.* (PATIL *et al.*, 2003), sendo que nesse último, a influência da morfologia também foi avaliada. A morfologia e a restividade dos filmes também são alteradas com a variação taxa de deposição, como indicado por Deepu, Kartha e Vijayakumar (DEEPU; KARTHA; VIJAYAKUMAR, 2016) e Khelifi *et al.* (KHELIFI *et al.*, 2016) além de sofrer influência da concentração da substância precursora (ABDELKRIM *et al.*, 2016); O gás que compõe o fluido de arraste e a hidratação do reagente precursor também foram motivo de análise nos trabalhos de Vasu e Subrahmanyam (VASU; SUBRAHMANYAM, 1990) e Ocampo *et al.* (OCAMPO *et al.*, 1995). O resultado de todas essas análises é uma visão geral sobre a fabricação de SnO₂ por pirólise de spray que pode indicar como preparar os filmes com características específicas. No entanto, as convergências e/ou divergências encontradas nas diversas análises supracitadas, combinadas com as especificidades de cada um dos aparatos utilizados nas deposições, indicam que os parâmetros de deposição otimizados também dependem da montagem proposta e equipamentos utilizados, sugerindo que as melhores condições encontradas nas referências podem não ser aplicáveis para a todas os casos.

3.1.1 Bancada de Pirólise de Spray

A fabricação de filmes finos por pirólise de spray realizada no LabMat-UFBA é resultado de um desenvolvimento que começou com o trabalho de mestrado de Lima (LIMA, 2013), que fabricou filmes finos de SnO₂ dopados com flúor, com um aparato que atomizava a solução precursora com um nebulizador ultrassônico e aquecia o substrato com uma chapa aquecedora com um controlador de temperatura do tipo PWM (desenvolvidos no LaPO - UFBA). A evolução da técnica utilizada no LabMat aconteceu com o trabalho de Santos (SANTOS, 2015), que tomou como referência os acertos e problemas encontrados por Lima para reformular a técnica. Neste caso, Santos passou a utilizar bicos de atomização comerciais para a formação do spray e uma chapa aquecedora com maior temperatura máxima e controlador PID, para também fabricar filmes finos de SnO₂ sem dopagem ou dopados com F. Não obstante dos avanços de Santos e considerando suas observações acerca dos das dificuldades encontradas, as amostras apresentadas neste trabalho foram fabricadas em uma versão, com algumas melhorias incorporadas, da bancada utilizada por Santos, cujo esquema pode ser visto na figura 11.

A bancada foi montada dentro de uma capela, pois a produção de material em suspensão durante a pulverização é grande, além disso alguns reagentes utilizados são

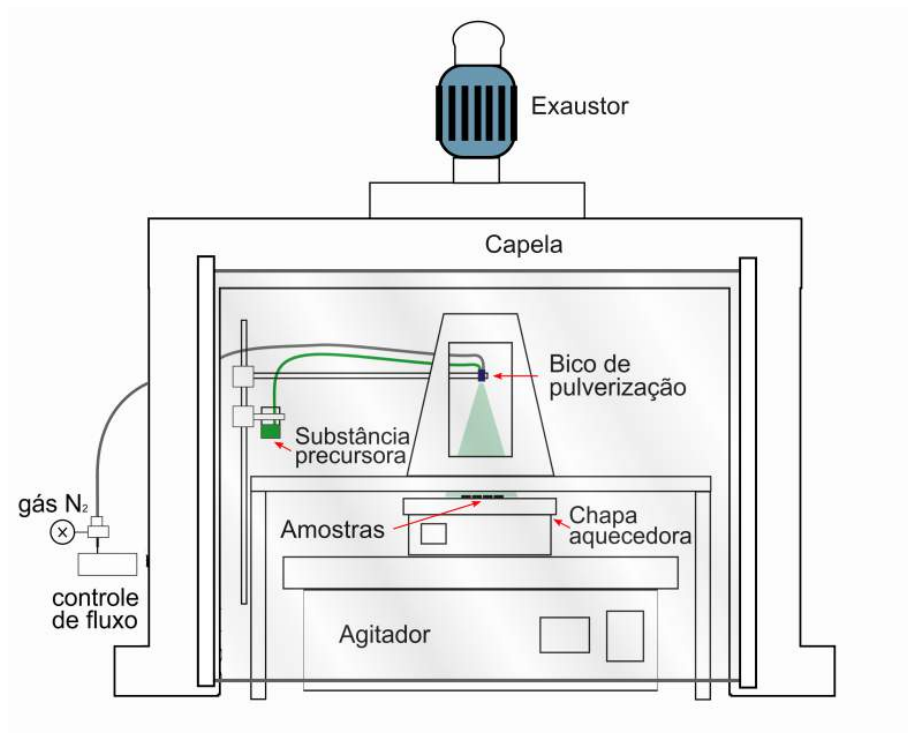


Figura 11 – Esquema da bancada atual de pirólise de spray instalada no LabMat-UFBA.

tóxicos. Para a atomização da substância precursora, utiliza-se um bico de atomização comercial, acoplado a um cilindro de gás (N₂) que vai atuar como fluido de arraste, mantido a uma pressão constante e acionado por uma válvula solenoide. A substância precursora atomizada é projetada para os substratos de vidro localizados na superfície da chapa aquecedora, que por sua vez, encontra-se sobre um agitador orbital. Uma cúpula recobre a região entre o bico e os substratos de vidro.

As alterações na bancada foram estabelecidas, principalmente, para minimizar os efeitos da montagem sobre a qualidade da deposição. Em seu trabalho, Santos observou que o exaustor da capela gerava turbulência no spray, exercendo influência na uniformidade do filme. Com a inserção da cúpula que recobre o spray esse problema foi minimizado (figura 11). Além disso, a cúpula torna-se responsável por manter, na região do substrato, a atmosfera carregada com o spray por mais tempo, permitindo que o mecanismo de deposição, como abordado na figura 10, possa acontecer de forma otimizada. A agitação transversal do substrato em relação ao bico de atomização também foi pensada com a finalidade de melhorar a uniformidade dos filmes, prevenindo que deformações locais no spray causem deformidades nos filmes. (MOONEY; RADDING, 1982) e (MOKARIPOOR; BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2015) citam a movimentação do substrato em relação ao atomizador como um artifício para a melhoria da uniformidade na deposição por pirólise de spray.

Abordando em específico alguns aspectos da bancada, e conseqüentemente, a técnica

aplicada no LabMat - UBFA, há o caso do sistema de atomização. Como relatado por Lefebvre e McDonell (LEFEBVRE; MCDONELL, 2017), o processo de pulverização é caótico e aleatório por natureza, envolvendo vários processos complexos dentro e fora do atomizador. Desta forma entender e controlar os mecanismos de formação das gotas, e conseqüentemente, definir o seu tamanho, que é um parâmetro relevante para a pirólise de spray, torna-se uma tarefa complicada, por conta da quantidade de parâmetros e variáveis dinâmicas envolvidas no processo. Lefebvre e McDonell descreveram o processo de formação da gota em função de sua dinâmica com o meio.

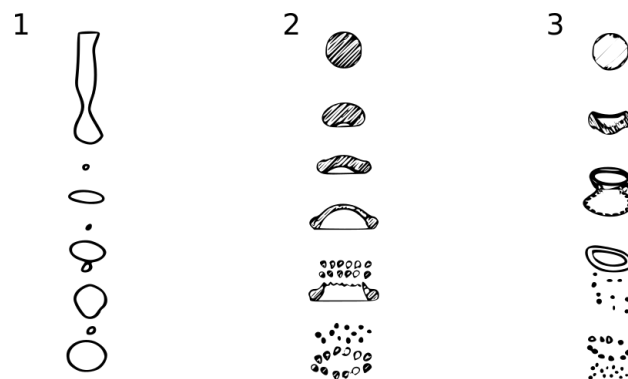


Figura 12 – Mecanismos de formação das gotas e pulverização apontados por Lefebvre e McDonell. Adaptado de (LEFEBVRE; MCDONELL, 2017).

Como pode-se notar na figura 12, o primeiro mecanismo, conhecido como quebra de Rayleigh, é estabelecido sem a influência do ar. As perturbações nas tensões superficiais do fluxo de líquido resultam no crescimento de oscilações assimétricas na superfície do jato, resultado na quebra. As gotas formadas, no entanto têm diâmetro que excedem o diâmetro do jato. Aumentando a velocidade do jato em relação ao ar no ambiente, como o que acontece em um líquido pressurizado que é projetado para fora por um orifício, há a formação das gotas pelo segundo processo. Neste caso, o jato que já se quebra próximo à saída do orifício, considerando que há uma perturbação maior na tensão superficial. Sob uma aceleração constante, as gotas resultantes vão se achatando, e deformando sua geometria até "explodir", na região central, em gotas menores e se partir em gotas maiores nas bordas. Em termos de diâmetro, as gotas e o jato tem dimensões comparáveis. O último caso abordado na figura 12 seria a formação de spray com um fluxo de ar se deslocando no mesmo sentido do movimento do jato, mas com uma velocidade relativa grande entre eles. A forma de pulverização de um aerógrafo representa bem esse mecanismo. Como no segundo caso, o jato se parte em gotas em regiões próximas ao bico, mas a deformação e quebra destas é resultado da pressão exercida do ar projetado em relação à gota. Com velocidades relativas altas, há a quebra em diâmetros muito menores que o jato. Ainda é possível falar de um mecanismo de quebra complementar, a atomização, resultado da quebra completa do jato na saída do bico de uma maneira caótica e irregular, que promove

também, a produção de gotas com diâmetros muito menores que o jato. A atomização é mecanismo de pulverização utilizado pelo bico Atomix.

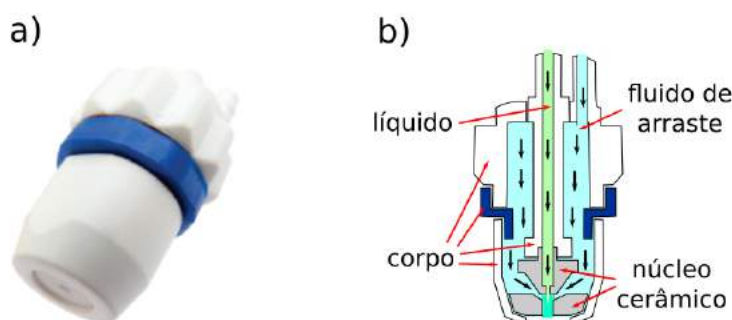


Figura 13 – Bico de atomização da linha Atomix: a) imagem do bico utilizado. Fonte (KGF - Bicos para pulverização, 2016) ; b) esquema da estrutura interna.

Para gerar o spray, foi utilizado um bicos de pulverização fabricados pela empresa KGF INDUSTRIA & COMERCIO DE BICOS PARA PULVERIZAÇÃO LTDA, que pertence a linha de bicos intitulada Atomix (KGF - Bicos para pulverização, 2016) (figura 13-a). O bico, classificado com um atomizador de fluido duplo e jato plano assistido por ar (LEFEBVRE; MCDONELL, 2017), é constituído em copo de Poliacetal, que é um termoplástico de alta rigidez e elevada resistência a agentes químicos, e o núcleo de cerâmica de alumina, cujo esquema pode ser visto na figura 13-b. As especificações técnicas, são apresentadas na tabela 1. A escolha deste modelo em detrimento ao utilizado por Santos, foi motivada pela fabricação de gotas menores, permitindo que uma otimização do mecanismo de deposição, combinada com uma vazão menor, causando um menor efeito no resfriamento da substrato de vidro. Essas características tem impacto na qualidade da fabricação dos filmes, ao diminuir a chance do cenário A (figura 4.1) acontecer.

Tabela 1 – Especificações técnicas do bico de atomização Atomix Azul/turbo. Fonte (KGF - Bicos para pulverização, 2016)

Parâmetros	Valor
Orifício de descarga	1,2 mm
Injetor de líquido	0,3 mm
Ângulo de abertura	38°
Vazão (líquido) *	8 ml/min
Consumo de ar *	22 L/min
Tamanho da Gota *	5 a 15 μm

* parâmetros obtidos para ensaios com fluido de arraste a 3 bar, profundidade de sucção de 1 m e água (a 21 °C) como líquido.

Retomando a questão do tamanho da gota resultante do processo de atomização, Lefebvre e McDonell, indicam equações empíricas para a determinação do diâmetro da gota para diversos tipos de bicos de atomização em função das características do bico, solução pulverizada e fluido de arraste. Para a modalidade compatível com bico Atomix, utilizado neste trabalho, há a equação que determina o diâmetro médio de uma esfera com o mesmo volume da gota (SMD)

$$SMD = 0,95 \left[\frac{(\sigma \dot{m}_L)^{0,35}}{\rho_L^{0,37} \rho_L^{0,30} U_R} \right] \left(1 + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_A} \right)^{1,70} + 0,13 \left(\frac{\mu_L^2 d_o}{\sigma \rho_L} \right) \left(1 + \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_A} \right)^{1,70}, \quad (3.1)$$

onde σ é a tensão superficial, \dot{m} é o fluxo de massa, ρ é a densidade, U_R é a velocidade relativa líquido-ar, μ é a viscosidade dinâmica e d_o é o diâmetro do orifício injetor de líquido. Os índices L e A representam líquido e ar, respectivamente. Com base na dependência do tamanho da gota em função das propriedades do fluido de arraste e da substância pulverizada, fica evidente que a estimativa do tamanho da gota, efetuada pelo fabricante, pode não representar valores compatíveis aos obtidos durante a deposição das amostras, tendo em vista que a utilização de fluido de arraste e substância pulverizada com propriedades diferentes. Considerando, ainda, que este trabalho tem como objetivo produzir amostras com dopagens diferentes, implicando em alterações na substância pulverizada, a estimativa do tamanho da gota deveria ser feita para cada caso, ficando, então como perspectiva futura.

A decisão de manter o gás N_2 como fluido de arraste foi tomada considerando os objetivos desse trabalho. Os resultados teóricos de Bittencourt (BITTENCOURT, 2013) e Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2010a) apontam que o magnetismo no SnO_2 dopado com Ni está condicionada a presença de vacâncias de O. Além disso, Zhang e Yan (ZHANG; YAN, 2009) relatam o papel importante das vacâncias de oxigênio no magnetismo do SnO_2 dopado com Co. Tais observações indicam que na perspectiva de produzir filmes de SnO_2 dopados com Ni ou Co, com propriedades magnéticas, é importante realizar uma deposição que permita a presença de vacâncias de O. Trabalhos publicados por Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2010), Chang *et al.* (CHANG *et al.*, 2012) e Li *et al.* (LI *et al.*, 2017), relatam a influência sobre as propriedades magnéticas de uma atmosfera rica em O_2 durante a fabricação ou recozimento de amostras de SnO_2 , sendo que o primeiro relata a diminuição das vacâncias de O com a utilização de uma atmosfera mais rica em O_2 na deposição de nanoestruturas por CVD. Dessa forma, apesar de não ser verificada a relação do tipo de fluido arraste com a presença dessas vacâncias nos filmes produzidos por pirólise de spray, a presença de uma atmosfera rica em O_2 pode favorecer a produção de filmes com estequiometria correta, impactando na indução de propriedades magnéticas nas amostras.

No que diz respeito ao aquecimento do substrato, a bancada utilizada no LabMat-UFBA possui um aquecedor elétrico com chapa de cerâmica JUNG modelo CV140AP

(figura 14-a). Como características, chapa chega a temperatura máxima de 500 °C, utilizando uma potência de 1200 W, tem zona de aquecimento com área de 154 cm² (figura 14-b) e utiliza um controle PID para fazer a programação e controle da temperatura, o que permite manter a temperatura programada com oscilações máximas de ± 1 °C. No entanto, testes de funcionamento revelaram que a chapa só consegue manter regimes estabilizados para temperaturas inferiores a 450°C, pois acima disso os as variações na temperatura passam a ser significativas, passando de ± 20 °C em relação a temperatura programada.

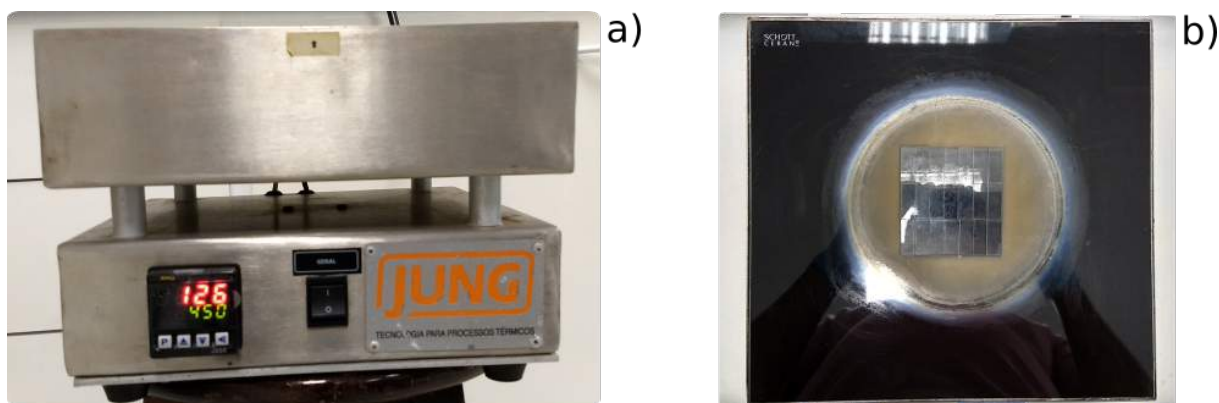


Figura 14 – Chapa aquecedora JUNG modelo CV140AP: a) vista frontal; b) vista superior com o aquecedor ligado.

Como foi visto no esquema da bancada de pirólise de spray (figura 11), a chapa aquecedora foi colocada sobre um agitador orbital. Esse equipamento, modelo 109/1TCM da Nova Ética, permite que a chapa aquecedora e, conseqüentemente, o substrato de vidro se movimente transversalmente em relação ao fluxo do spray com uma trajetória circular, proporcionando uma melhor distribuição da substância pulverizada sobre a área aquecida, resultando na melhoria da uniformidade dos filmes. O movimento gerado pelo agitador orbital tem o diâmetro de curso de 5 cm e a frequência sua de rotação programável.

3.1.2 Substrato de vidro

As amostras de SnO₂ apresentadas nesse trabalho foram depositadas sobre lâminas de microscópio compostas por vidro sodo-cálcico. As lâminas vem de fábrica com dimensões 76 x 25 x 1 mm, mas devido as deformações causadas pela temperatura durante a deposição, constatadas em testes iniciais, que deixam as bordas das lâminas suspensas, as lâminas foram cortadas em porções com dimensões 25 x 10 x 1 mm, minimizando o problema da deformação da borda.

Considerando a perspectiva de SnO₂ dopado ou não dopado, a composição do substrato torna-se um fator importante. Uma das técnicas de determinação da composição dos filmes depositados, a espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS), tem como

característica a profundidade de penetração máxima na ordem de $1\mu\text{m}$, podendo então, em caso de filmes com espessuras menores que $1\mu\text{m}$, quantificar na análise informação também do substrato. No caso do SnO_2 , uma possível detecção do substrato na análise tem um efeito mais complicado, tendo em vista que a quantificação do oxigênio para o SnO_2 pode conter informações dos óxidos que compõem o substrato. Tendo em vista essas questões, a composição de lâminas de microscópio de diferentes fabricantes que são utilizadas na fabricação de filmes no LabMat-UFBA, foram analisadas por EDS, cujos resultados, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos substratos de vidro utilizados no LabMat-UFBA, determinadas por EDS.

Elemento químico	Lamume - UFBA				LCM - IFBA
	Vidro 1	Vidro 2	Vidro 3	Vidro 4	Vidro 4
O	55,7	54,5	55,9	54,5	61,2
Si	28,9	29,5	28,7	29,5	24,2
Na	8,9	9,6	9,1	9,5	9,8
Ca	3,1	3,4	3,1	3,4	2,3
Mg	2,3	2,2	2,3	2,2	2,1
Al	0,7	0,6	0,7	0,6	-
K	0,4	0,2	0,2	0,2	-
Br	-	-	-	-	0,4
Fe	0,1	-	-	-	-
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Pelo resultado da análise por EDS (Tabela 2), a presença dos elementos Na e Ca confirmam que as lâminas de microscópio são compostas por vidro sodo-cálcico. Como indicado por Galvão, Farias e Mendes (GALVÃO; FARIAS; MENDES, 2015) este tipo de vidro é composto por vários óxidos, inclusive SiO_2 , NaO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O e Fe_2O_3 , cujos elementos que se ligam ao O foram encontrados na análise por EDS para os vidros investigados. O caso do Br (Vidro 4), que não foi encontrado na forma de oxido no trabalho de Galvão, Farias e Mendes, pode ser resultado de uma interpretação equivocada do software que identifica aos espectros, considerando-se que a as linha de emissão de Raios X $K\alpha$ do Al e $L\alpha$ do Br são muito próximas. As medidas de EDS revelaram que concentrações de cada elemento químico tem valores próximos, independente do vidro medido, mostrando que suas composições são equivalentes.

A iniciativa de investigar a composição do substrato de vidro tem importância adicional nas perspectivas de estudo do filme produzido. Para a avaliação da presença de vacâncias de O, ou até a produção de SnO no lugar de SnO_2 , faz-se necessário a determinação da relação $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ das concentrações medidas de composição do filme. No

entanto, para filmes com espessura menor que a profundidade de penetração da técnica, a quantificação do oxigênio será resultado das contribuições do filme e do substrato, o que vai levar a uma incorreta determinação da relação $[O]/[Sn]$ e consequentes conclusões equivocadas. Portanto, faz-se necessária a retirada da quantificação, a contribuição do O, referente aos óxidos que compõem o substrato de vidro, para então, determinar a correta relação $[O]/[Sn]$ do filme.

A quantificação da quantidade de O referente ao óxidos que compõem o substrato pode ser estimada a partir da equação:

$$[O] = 2[Si] + 2[Na] + [Ca] + [Mg] + \frac{3}{2}[Al] + \frac{1}{2}[K] + \frac{3}{2}[Fe], \quad (3.2)$$

que leva em consideração a concentração de cada elemento químico que caracteriza o oxido ponderada por sua participação na composição desse. Os resultados esta quantificação, comparados com as medidas experimentais são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Concentrações de O de diferentes substratos de vidro e a sua estimativa considerando a composição por óxidos.

Amostra	Lamume - UFBA				LCM - IFBA
	Vidro 1	Vidro 2	Vidro 3	Vidro 4	Vidro 4
$C_{exp.}$ (%at.)	55,7	54,5	55,9	54,5	61,2
$C_{calc.}$ (%at.)	68,8	70,3	68,4	70,3	58,2
E. Relativo (%)	-19,0	-22,5	-18,2	-22,4	5,2

Como pode ser notado na Tabela 3, as medidas de concentração de oxigênio por EDS se mostraram subestimadas em torno de 20% em relação à estimativa através dos óxidos. Esse resultado interfere diretamente nas perspectivas de análise de composição usando EDS, considerando que o estudo das possíveis vacâncias de oxigênio, ou da presença de relação oxigênio/estanho intermediária SnO_x com $(1 < x < 2)$, pode não representar a realidade. Como o resultado foi obtido de forma semelhante para lâminas de vidro de fabricantes diferentes, a possibilidade de anomalias na composição é reduzida, mas, para melhor entender os resultados, o vidro 4 foi analisado por EDS em outro laboratório, com um MEV de outro fabricante. O resultado, como visto na Tabela 2, foi uma quantificação maior do O e uma redução nas concentrações dos outros elementos, exceto o Na, e contrastados a medida da concentração do O com o cálculo pela Eq. 3.1 (Tabela 3), nota-se que há uma superestimativa na medida. Essa análise indica que as alterações na quantificação do O são efeitos dos equipamentos, o que corrobora com as observações da Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility (ammrf) (ammrf, 2014), no que diz respeito ao fato de que elementos químicos com número atômico $Z < 11$ tem difícil quantificação por EDS. Além disso, a ammurf indica que, para o caso particular da análise do O, a quantificação pelos cátions que formam óxido (como feito para o vidro, através da Eq. 3.1), produz resultados mais precisos do que a quantificação direta do O.

Para serem utilizados na deposição, os substratos de vidro passam por um processo de limpeza. A rotina de limpeza, semelhante ao realizada por Santos (SANTOS, 2015) e Lima (LIMA, 2013), inicia-se com uma lavagem com detergente neutro e água, para tirar os resíduos de gorduras da superfície. Depois de enxaguados com água destilada e secos em uma estufa, são imersos em uma solução altamente corrosiva e oxidante, preparada em uma adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ao ácido nítrico (HNO_3) na proporção de 1:1 em volume (solução sulfonítrica), permanecendo imersos por 1 h. Depois de retirados e, novamente, de enxaguados com água destilada e secos em uma estufa, os substratos são submetidos ao banho ultrassônico com acetona durante 16 min. Com o banho finalizado e um novo enxágue com água destilada realizado, os substratos são colocados para escorrer e em uma estufa, evitando que manchas no vidro sejam formadas. Ainda quente, os substratos são colocados na bancada de pirólise para o início da deposição.

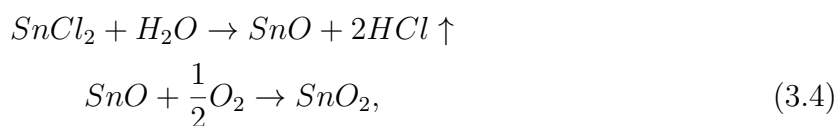
3.1.3 Solução precursora de SnO_2

A literatura relacionada a deposição de filmes de SnO_2 por pirólise de spray tem como consenso a utilização do cloreto de estanho ($SnCl_x$, onde $x = 2$ ou 4) em versões hidratadas ou anidras como fonte de estanho para os filmes. Apesar disso, no levantamento realizado por Mooney e Radding (MOONEY; RADDING, 1982) indicou a utilização de substâncias químicas como $SnBr_2$, $(NH_4)_2SnCl_6$ e $(CH_3COO)_2SnCl_2$ como reagentes. Para ser pulverizado, o reagente fonte do Sn é solubilizado com algum solventes, cujos mais utilizados são: metanol (SANTOS, 2015); (DEEPU; KARTHA; VIJAYAKUMAR, 2016); (NOMURA et al., 1989), etanol (VASU; SUBRAHMANYAM, 1990); (FANTINI; TORRIANI, 1986), água (destilada ou deionizada) (KOROTCENKOV; BRINZARI; BORIS, 2008); (PATIL et al., 2003); (ABDELKRIM et al., 2016) e mistura (água + álcool) (THANACHAYANONT; YORDSRI; BOOTHROYD, 2011); (CHOUDHURY et al., 2016). A vantagem de usar o metanol, em relação aos outros, está no seu baixo ponto de ebulição, baixa tensão superficial e grande capacidade de dissolver cloretos metálicos (CHOUDHURY et al., 2016).

A pirólise completa para a formação do SnO_2 ocorre a partir da reação balanceada

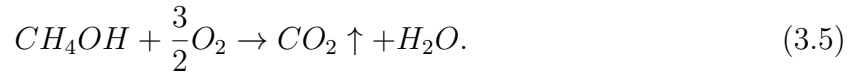


para o $SnCl_4$ (hidratado ou anidro) como reagente (SANTOS, 2015); (ARAI, 1960), ou

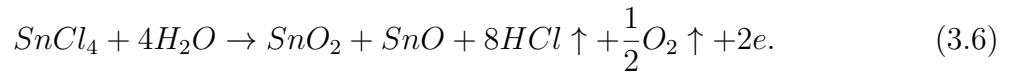


para o $SnCl_2$ (hidratado ou anidro) (SANTOS, 2015); (ABDELKRIM et al., 2016), passando pela formação transitória do SnO. Essas reações indicam o papel importante da água na pirólise, além de justificar o grande uso do $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ como substância precursora.

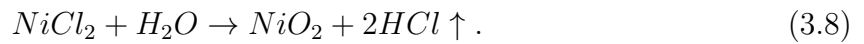
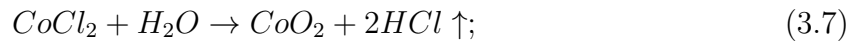
O metanol, atuando como solvente, também fornece água como resultado de sua reação de oxidação (SANTOS, 2015); (CHOUDHURY et al., 2016),



Considerando que a utilização da pirólise de spray na fabricação de SnO₂ é mais suscetível à vacâncias de oxigênio (PATIL et al., 2003), a possibilidade de uma reação com essas vacâncias, na formação do filme não pode ser descartada. Como indicado por Arai (ARAI, 1960), a reação considerando a deficiência de O tem a forma



A inserção de dopantes, em específico metais de transição, também é realizada por cloretos, sendo CoCl₂ e NiCl₂, nas versões anidras e hidratadas, fonte de Co e Ni na solução. As reações com a água, como acontece com o SnCl₂, tem a seguinte forma:



Combinando a reação do que vai produzir o SnO₂ com as reações que associadas ao Co u Ni, as amostras dopadas serão produzidas.

Neste trabalho serão utilizadas como fonte de Sn para o SnO₂ os reagentes SnCl₄.5H₂O e SnCl₂.2H₂O, além de dos cloretos CoCl₂ e NiCl₂, (anidros ou hexahidratados) para realizar as dopagens com Co e Ni, respectivamente. Os detalhes da deposição e a substância precursora utilizados para a fabricação de cada filme serão apresentados no capítulo de resultados.

3.2 Caracterizações experimentais

A caracterização das amostras produzidas nesse trabalho foi realizada através de análises de morfologia, composição, estrutura (eletrônica, cristalina e de rede), elétrica, óptica e magnética. Para contextualizar os resultados obtidos, será realizada uma sintetizada apresentação das técnicas que foram utilizadas para a caracterização dentro de cada propriedade analisada.

3.2.1 Morfologia

Para a análise morfológica dos filmes será utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A microscopia de varredura eletrônica consiste em uma técnica em que um feixe de elétrons de pequeno diâmetro incide sobre a superfície da amostra, gerando um

sinal devido à interação desses elétrons com a superfície. A detecção desse sinal permitirá a construção de uma imagem com alta riqueza de detalhes do relevo da região analisada. O MEV, cujo esquema é apresentado na figura 15, obtém uma ampliação de até 20.000 vezes mantendo a nitidez (para as amostras deste trabalho).

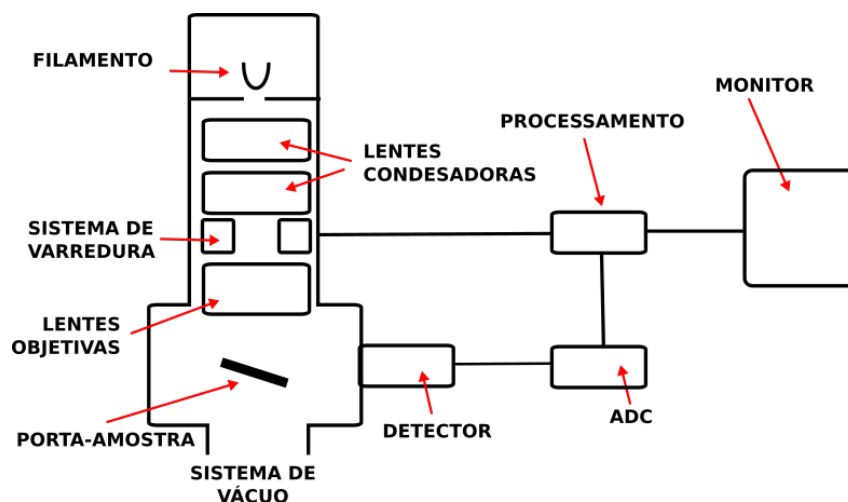


Figura 15 – Desenho esquemático de um MEV. Adaptado de Dedavid, Gomes e Machado (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A técnica é baseada na emissão de elétrons por efeito termoiônico em um filamento, que serão acelerados em direção a amostra. Com baixo diâmetro, o feixe é direcionado pelo sistema de varredura na finalidade de cobrir toda a superfície em análise. Chegando na amostra, os elétrons incidentes interagem com a superfície resultando na emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raio X, entre outros. Os sinais, então detectados, serão processados para a construção da imagem final. Dos resultados da interação do feixe incidente com a amostra, os elétrons secundários e os retroespalhados são os mais relevantes para a imagem. Neste caso, os elétrons secundários são oriundos de colisões inelásticas cujos os mais superficiais são detectados, acarretando na descrição topográfica da superfície. Por outro lado, o sinal dos elétrons os retroespalhados é resultante das interações ocorridas em direção do interior da amostra, abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe incidente. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações, além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se uma imagem de composição.

Com a utilização da MEV serão obtidas imagens da superfície do filme, em diferentes magnificações, permitindo a avaliação das características topográficas. Além disso, serão produzidas imagens da seção transversal das amostras, que irão complementar a avaliação topográfica e propiciar avaliação da espessura dos filmes.

Nas análises realizadas nesse trabalho serão utilizados o MEV modelo JSM-6610LV (JEOL) que se encontra no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME), localizado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada do Instituto de Física da

UFBA e o MEV modelo VEGA 3 LMU (TECSCAN) que se encontra no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFBA), campus Salvador.

3.2.2 Composição

Para a análise da composição química da superfície dos filmes também será utilizado o MEV, mas detectando o sinal de raios X. Neste caso, a técnica aplicada é a espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS). A identificação das espécies químicas que compõem a amostra é resultado da detecção do fóton de raio X emitido por um átomo excitado no material. Essa excitação é devida à ejeção de um elétron mais interno, que interagiu com o feixe incidente do MEV. Considerando o caráter específico dos níveis de energia e transições eletrônicas para cada elemento químico, a medida da energia associada ao raio X detectado vai estabelecer a identificação. Desta forma, a análise da composição via EDS resulta em um diagrama com picos inerentes às espécies químicas que compõem a amostra, cuja determinação da área permite uma análise quantitativa dessa composição. Faz-se necessário ratificar os problemas na quantificação do oxigênio, além da detecção dos óxidos do substrato. A combinação desses fatores contextualizam a dificuldade de usar a EDS para a análise composicional do SnO₂, principalmente na avaliação da relação [O]/[Sn].

Para referendar os resultados da EDS, além de superar os problemas citados, a composição será analisada também pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Essa técnica mede a distribuição de energia cinética de elétrons (fotoelétrons) emitidos de camadas mais profundas dos elementos que constituem a amostra, quando irradiada por raios-X. Com base no efeito fotoelétrico, energia de ligação do elétron E_e na material é definida como a diferença entre a energia do feixe incidente $h\nu$ e energia do fotoelétron gerado E_p

$$E_e = h\nu - E_p \quad (3.9)$$

portanto, considerando o caráter específico das dos níveis de energia e transições, a determinação da energia do fotoelétron vai permitir a identificação da espécie química que o gerou. A figura 16 apresenta o esquema de um espectrômetro XPS.

Como pode ser notado no esquema apresentado na figura 16, o raio X incide na amostra causando ejeção de fotoelétrons. Os fotoelétrons ejetados atravessam um sistema de lentes que vai aumentar a resolução de energia, para então, serem transferidos para um analisador de energia que os separa de acordo com sua energia cinética. Após a análise de energia, os fotoelétrons são detectados e o sinal processado. O espectro XPS é então composto por picos referentes aos fotoelétrons gerados de colisões elásticas (superficiais) e uma informação de fundo referente aos fotoelétrons oriundos de colisões inelásticas (internas, na ordem de 10 nm). A quantificação das espécies químicas presentes está

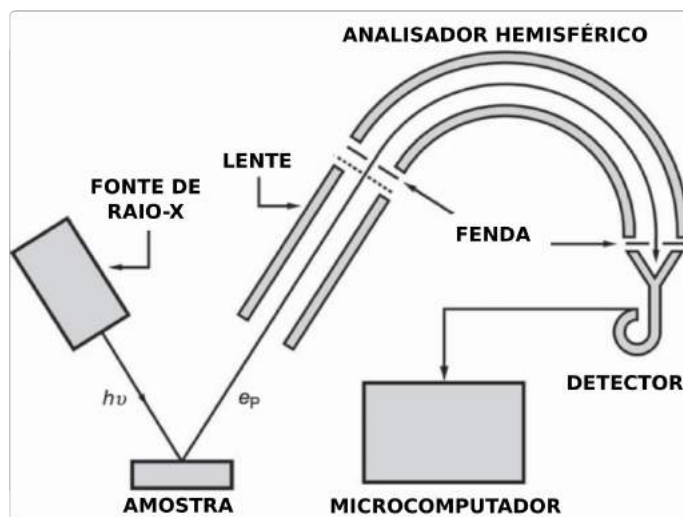


Figura 16 – Desenho esquemático de um espectrômetro XPS. Adaptado de Bergaya e Lagaly (BERGAYA; LAGALY, 2013).

relacionada com a área do pico medido, para o respectivo elemento químico. Como o XPS não é destrutivo, as características dos espectros de fotoelétrons também fornecem informações sobre o estado da ligação química dos elementos em questão.

Com a utilização da EDS será possível a construção de mapas com distribuição das espécies químicas nas amostras, permitindo a avaliação da homogeneidade do filme e a caracterização da composição. De forma complementar a XPS permitirá uma análise quantitativa confiável sobre os elementos presentes, mas limitada a região mais superficial do amostra.

Nas análises de composição realizadas nesse trabalho serão utilizados o MEV (LAMUME), o MEV (LCM) e o espectrômetro XPS modelo Axis Ultra-DLD (Kratos), instalado no Laboratório de Análises de Superfícies, localizado no Instituto de Química da UFBA.

3.2.3 Estrutura (eletrônica, cristalina e de rede)

A medida XPS permite também uma análise da estrutura eletrônica das amostras, pois a identificação das espécies químicas está relacionada com os elétrons ejetados desses elementos. A análise do espectro XPS na região de baixa energia permite uma descrição da estrutura eletrônica na região de valência do material, que tem caráter fundamental na determinação das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas desse. Portanto, além da análise da composição, as medidas XPS também são relevantes para a avaliação da estrutura eletrônica.

Para caracterizar a estrutura cristalina, a difratometria de raios X (DRX) será utilizada. A técnica se baseia no espalhamento elástico de raios X ao atingir um material,

cujos efeitos de difração, oriundos da interação com a estrutura ordenada da amostra, podem ser vistas em vários ângulos. Segundo a lei de Bragg (TORAYA, 2016)

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta), \quad (3.10)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes e d é o espaçamento entre os planos atômicos, a diferença de caminho óptico vai determinar se há uma interferência construtiva ou destrutiva na onda espalhada. Mas como λ é fixo, irão existir combinações de d (entre planos cristalográficos) e θ específicos que resultarão em interferência construtiva e respectiva detecção de sinal. A técnica em questão é aplicada através do uso de um difratômetro, cujo esquema é apresentado na figura 17.

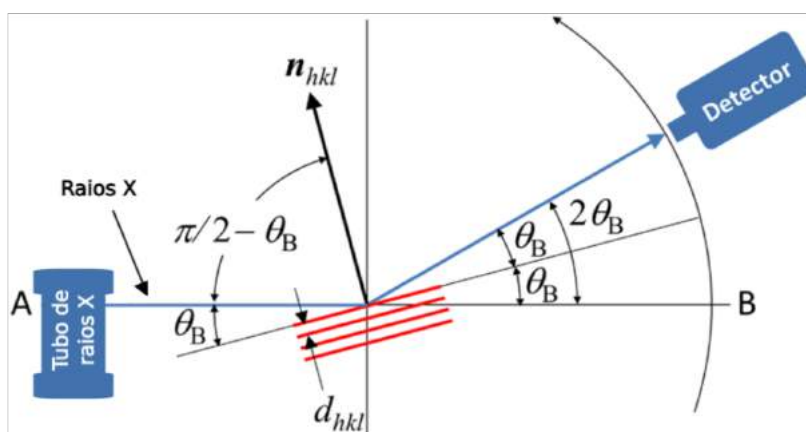


Figura 17 – Desenho esquemático de um difratômetro de raios X. Adaptado de Toraya (TORAYA, 2016).

A medida de DRX, como mostra o esquema da figura 17, consiste na incidência do feixe na amostra com um ângulo θ a detecção com o um ângulo 2θ em relação ao ângulo incidente. Quando a relação entre d e θ resulta em uma interferência construtiva, há a presença de pico no difratograma, cuja a intensidade depende da quantidade de elétrons no átomo e da distribuição desses no plano cristalográfico. O difratograma resultante permitirá a identificação da fase cristalina e o tipo de material que compõe a amostra pela comparação com outro de referência. Softwares computacionais podem auxiliar nessa identificação, caso a amostra seja desconhecida. Além disso, com a análise dos picos de difração é possível fazer uma estimativa do diâmetro \varnothing do grão que compõe o filme, através da formula de Scherer (ABDELKRIM et al., 2016)

$$\varnothing = \frac{0,9\lambda}{\beta\text{sen}\theta}, \quad (3.11)$$

onde β é a largura a meia altura do pico.

Outra técnica, a espectroscopia Raman, será utilizada para a caracterização estrutural. De forma sintética, a técnica consiste no estudo do espalhamento inelástico de uma

radiação monocromática que incide no material. Neste caso o espalhamento Anti-Stokes (referente a colisão inelástica), que tem como característica a energia diferente da radiação incidente, é produzido pela excitação dos modos de vibração do material. A informação ativa no Raman está associada à mudança do momento de dipolo induzido pelo campo incidente e uma conseqüente mudança de polarizabilidade do material. Como essa variação de polarizabilidade está associada interação da radiação incidente como espectro vibracional do material, que por sua vez, está associada à sua organização cristalográfica, a espectroscopia Raman, portanto, vai fazer uma descrição da estrutural desse material.

A proposta de um espectrômetro Raman, como esquematizado na figura 18, se baseia na incidência de um luz na amostra através de uma lente objetiva, cujo feixe espalhado é direcionado pela mesma lente para um filtro de rejeição (notch) que bloqueará a radiação incidente não espalhada, então, esse feixe passa pelo monocromador para ser detectado por um sensor CCD.

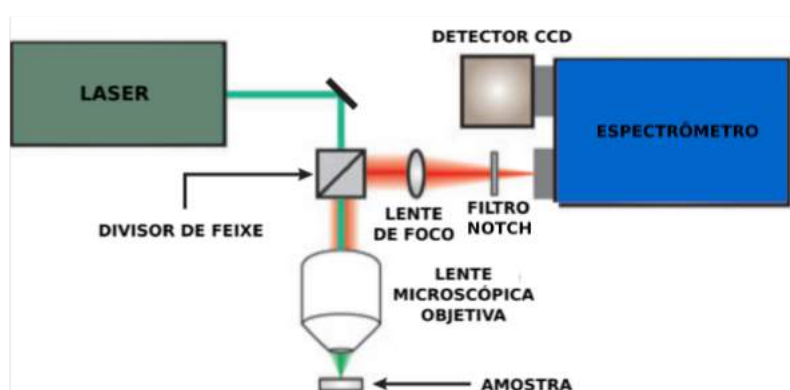


Figura 18 – Desenho esquemático de um espectrômetro Raman. Adaptado de Stiles *et al* (STILES *et al.*, 2008).

Com as análises XPS, DRX e Raman será possível uma importante descrição estrutural das amostras, onde as características das ligações, estrutura cristalina e possíveis defeitos podem ser analisados. Essas informações têm caráter relevante para a compreensão de outras propriedades.

Nas análises estruturais serão utilizados o XPS (Laboratório Análises de Superfícies), o espectrômetro DRX modelo LabX XRD-7000 (SHIMADZU), instalado no Laboratório de Difração de Raio-X e Tração, localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFBA), campus Salvador e o espectrômetro Raman modelo NRS-5100 (JASCO) (LAMUME).

3.2.4 Óptica

Para a análise das propriedades ópticas, será utilizado um espectrômetro óptico UV-VIS com um monocromador do tipo Czerny-Tuner que opera na faixa entre 0,3 e 2,2 μm , quando combinado com uma fonte luminosa de descarga em gás de Xenônio e uma fotodetector PbS. Essa técnica permite a determinação de curvas de reflexão e transmissão do filme em função dos comprimentos de onda incidentes. A figura 19 apresenta o esquema de um espectrômetro UV-VIS.

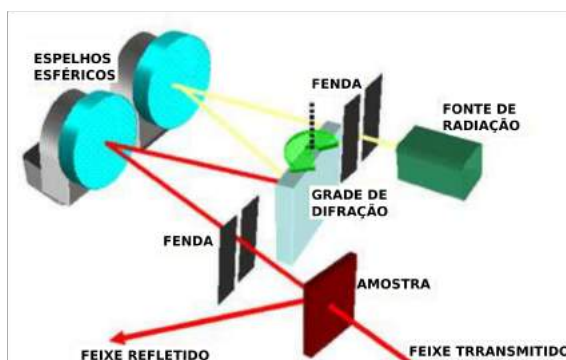


Figura 19 – Desenho esquemático de um espectrômetro óptico UV-VIS. Adaptado de Silva (SILVA, 2010).

Como pode ser visto no esquema apresentado na figura 19, a fonte de radiação incide um feixe policromático sobre uma fenda. O feixe colimado é direcionado por um espelho esférico em direção a uma rede de difração que irá dispersar, por interferência, o feixe luminoso em função do comprimento de onda. A luz, então dispersada, passará por uma fenda para selecionar uma faixa estreita de comprimento de onda e a radiação selecionada incidirá na amostra. A detecção da componente refletida ou transmitida pela amostra, depende da configuração montada. Para obter espectros de reflexão e transmissão independentes dos espectros de emissão da fonte e transmissão do monocromador, os espectros das amostras são divididos por espectros de referências da fonte e monocromador. A absorção da amostra, que é um parâmetro relevante para a determinação do gap do semicondutor depositado no filme, pode ser encontrada da seguinte forma (PANKOVE, 1975):

$$\alpha = \frac{1}{w} \frac{(1 - R)^2}{T}, \quad (3.12)$$

onde α é a absorção, w é a espessura do filme, R e T são reflexão e transmissão, respectivamente.

Através da espectroscopia óptica serão construídas curvas de reflexão e transmissão das amostras analisadas nesse trabalho. Com esses resultados serão obtidas a absorção e o gap do semicondutor pelo modo óptico.

Para as análises ópticas foi utilizado o espectrômetro UV-VIS com monocromador Czerny-Tuner (ORIEL/NEWPORT), instalado no Laboratório de Propriedades Térmicas e Fotoacústica, localizado no Instituto de física da UFBA.

3.2.5 Elétrica

A caracterização elétrica será restringida à determinação da resistividade dos filmes e determinação do tipo de semicondutor (p ou n) presente na amostra. Para isso, duas técnicas simples, mas bastante difundidas, foram utilizadas: o método de quatro pontas (figura 20-a) e o método "hot probe" (figura 20-b).

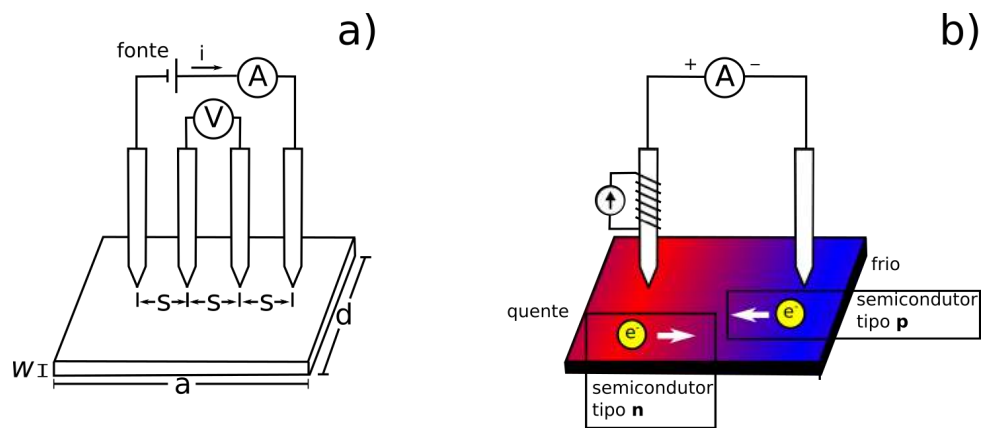


Figura 20 – Esquema das montagens elétricas: a) quatro pontas; b) ponta quente. Adaptado de Silva (SILVA, 2010)

Para a determinação da resistividade ρ o método de 4 pontas estabelece que, em uma amostra semi-infinita, onde as pontas estão espaçadas para uma mesma distância s ,

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I}, \quad (3.13)$$

onde V é a tensão (medida) nas pontas internas e i é a corrente (submetida) nas pontas externas.

Para uma uma descrição mais realista, Giroto e Santos (GIROTO; SANTOS, 2002) relatam que para a utilização do método de quatro pontas, faz-se necessário implementar fatores de conversão F que estão relacionados ao formato e arranjo das amostras. Desta forma, para uma configuração compatível com os filmes analisados desse trabalho, ou seja, um filme fino com dimensões retangulares, com espessura $w \ll s$ e depositado em um substrato não condutor, a resistividade fica

$$\rho = \frac{V}{i} w F_3, \quad (3.14)$$

onde

$$F_3 = \frac{\pi}{\left\{ \left(\pi \frac{s}{d} \right) + \ln(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}) - \ln(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}) + \left[e^{-2\pi(\frac{a}{s}-2)\frac{s}{d}} \right] \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}}\right)\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right)}{1 + e^{-\frac{4\pi a}{d}}} \right) \right\}}, \quad (3.15)$$

e s , d e a são parâmetros de amostra (figura 20).

Por outro lado, a determinação do tipo de semiconductor é feita pelo método "hot probe". A técnica é baseada na existência de uma corrente de difusão de portadores da região quente para a região fria. Portanto, sendo o semiconductor do tipo **n** há uma difusão de elétrons, que, com base no esquema apresentado na figura 20-b vai indicar uma corrente positiva no amperímetro. No caso da presença de um semiconductor **p**, vai haver uma difusão de buracos no sentido quente-frio, ou seja, uma difusão de elétrons no sentido oposto, indicando então uma corrente negativa no amperímetro.

3.2.6 Magnética

Para as análises magnéticas será utilizado um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com um detector de alta sensibilidade conhecido como SQUID (conversor campo magnético-tensão). Esta combinação consegue medir momentos magnéticos na ordem de 10^{-8} emu, além de permitir análises em função da temperatura e do campo magnético incidente. A técnica consiste em fazer oscilar a amostra no interior de bobinas de detecção no intuito de induzir corrente elétrica, como previsto na Lei de Faraday. Se a amostra apresentar algum momento magnético resultante, será detectado um sinal de corrente. A figura 21 apresenta o esquema de um VSM com detector SQUID.

Para realizar a medida, a amostra é colocada dentro de uma câmara de vácuo do magnetrômetro (figura 21) que tem a temperatura controlada por hélio líquido. A amostra fica localizada na região central de bobinas de detecção supercondutoras, estas, localizados e no centro dos ímãs também supercondutores. Conforme a amostra se move através das bobinas, o momento magnético da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção. Tendo em vista que bobinas de detecção, e a bobina de entrada SQUID formam um circuito fechado, qualquer alteração de fluxo magnético nas bobinas de detecção irá refletir, de forma proporcional, na mudança da corrente no circuito. Sendo assim, como o sensor SQUID está submetido à mesma variação de fluxo magnético, será produzida uma tensão (proporcional à informação magnética) como sinal de saída. Em um sistema bem calibrado, a medições das variações de tensão do detector de SQUID em função das oscilações da amostra através das bobinas de detecção deverão proporcionar uma medição altamente precisa do momento magnético dessa amostra.

Com a utilização do magnetrômetro, será possível a medida de magnetização em função do campo magnético incidente à temperatura ambiente e a baixas temperaturas.

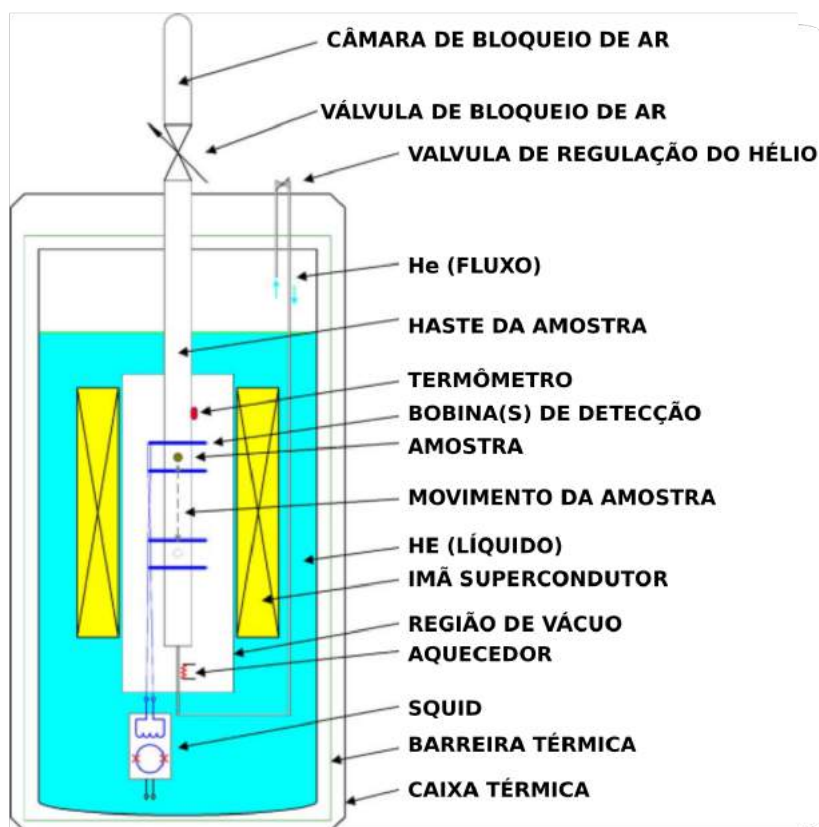


Figura 21 – Desenho esquemático de um VSM com detector SQUID. Adaptado de Fagaly (FAGALY, 2006).

Além disso, serão realizadas medidas de magnetização em função da temperatura. Tais medidas, permitirão avaliar as características quantitativas das propriedades magnéticas dos filmes, além de indicar a classe magnética presente.

As medidas magnéticas serão realizadas no magnetômetro MPMS 3 (Quantum Design), com utilização multiusuário, encontrado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), localizado na Universidade Federal de São Carlos.

3.3 Pacote Computacional

A abordagem teórica deste trabalho será estabelecida com a DFT. A implementação do processo cíclico que vai determinar o mínimo de energia do sistema físico em análise será feita pelo código computacional de primeiros princípios chamado Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996), caracterizado pela utilização de pseudopotenciais e tratamento de funções de onda de Khon e Sham como ondas planas. No método pseudopotencial os elétrons de caroço (que não participam das ligações químicas) são retirados do cálculo, estabelecendo a interação do núcleo e desses elétrons de caroço com os elétrons de valência como um potencial suave, que leva

ao mesmo resultado obtido a um tratamento com todos os elétrons, mas que implica na necessidade de menos autoestados para serem calculados. Além disso, a técnica das projeções aumentadas para as funções de onda (PAW) (BLÖCHL, 1994), utilizada nesse trabalho, estabelece que as funções de onda de todos os elétrons do átomo, caracterizadas por fortes oscilações nas regiões nas proximidades do núcleo, sejam transformadas em funções de onda mais suaves e computacionalmente eficientes, conhecidas como pseudofunções. Neste caso, a transformação permite que as funções de onda dentro de uma esfera centrada no átomo possam ser expandidas em pseudo-funções de onda parciais, enquanto fora da esfera as es permaneçam as mesmas, resultando em uma construção conveniente computacionalmente. Ambas características levam a uma melhoria do custo computacional para o desenvolvimento dos cálculos.

A escolha do VASP enquanto pacote computacional é resultado de uma conjunção de fatores. Inicia-se pelo respaldo na literatura em calcular as propriedades do SnO₂ (YANG et al., 2012); (HAN et al., 2015); (BORGES, 2011). Além disso, é um pacote de fácil utilização, com amplo suporte na internet e que permite a realização dos cálculos com o limitado hardware acessível para o desenvolvimento desse trabalho. Por fim, esse pacote vem sendo utilizado com sucesso nos trabalhos desenvolvidos dentro dos grupos de pesquisa onde este trabalho foi desenvolvido (BITTENCOURT, 2013); (ALMEIDA, 2017).

Para este trabalho, os cálculos das propriedades do SnO₂, implementados com o pacote VASP, terão o pseudopotencial construído a partir do método PAW, utilizando a aproximação GGA e parametrização PW91 (BURKE; PERDEW; WANG, 1998b), que são características que nortearão o cálculo. Apesar de não ser a parametrização mais utilizada para a GGA, a escolha do PW91 se deve a iniciativa de desenvolver os cálculos com os elétrons d dos metais (estanho e dopantes) fora do caroço, tendo em vista que a correção de Hubbard será testada em algumas configurações de cálculo.

O cálculo para o SnO₂ sem dopagem foi realizado com uma célula unitária tetragonal de 6 átomos, com parâmetros de rede $a = 4,737 \text{ \AA}$, $b = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,186 \text{ \AA}$. Depois das otimizações, ficaram como padrões a energia de corte de 500 eV e uma malha de 5 x 5 x 5 pontos K, centrada no ponto Γ e obtida pelo método automático do pacote. Antes de realizar os cálculos da densidade de estados e estruturas de banda, as células foram relaxadas, permitindo a variação da posição dos íon e dos parâmetros de rede até que as forças fossem menores 0,01 eV/Å. Como resultados da banda de valência medida por XPS estavam disponíveis, foi possível otimizar as correções de Hubbard em função dos resultados experimentais (BORGES, 2011), que foram utilizadas para os estados d do estanho e s do oxigênio. Os parâmetros obtidos serão apresentados na seção da abordagem teórica. Dos cálculos realizados, foram determinadas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais.

Para o cálculo do SnO₂ dopado foram construídas supercélulas 3 x 3 x 2 e 2 x 2 x 2

para dopagens de 2,7% e 6,1%, respectivamente, onde um metal de transição substituía um estanho na estrutura, considerando duas configurações: uma com dopagem substitucional combinada com uma vacância de oxigênio no octaedro que delimita o dopante, outra com apenas a dopagem substitucional. As otimizações obtidas no cálculo do SnO₂ sem dopagem, no que diz respeito à energia de corte e correções de Hubbard foram mantidas, mas no caso dos pontos k, foi necessária a redução para uma malha 2 x 2 x 2, centrada no ponto Γ e obtida pelo método automático do pacote, pois os recursos computacionais não completavam o cálculo para as maiores supercélulas. Ainda assim, antes dos cálculos auto-consistentes, as supercélulas foram relaxadas com mesma metodologia usada no cálculo do SnO₂ sem dopagem. Correções de Hubbard também foram utilizadas para os estados d dos dopantes magnéticos, com base nas informações da literatura. Dos cálculos realizados, foram determinadas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais e magnéticas.

4 Dioxido de estanho

Tendo em vista que o objetivo deste trabalho se concentra no estudo das propriedades do dióxido de estanho dopado com alguns metais de transição, faz-se necessário produzir e caracterizar o SnO_2 sem dopagem. O intuito dessa iniciativa é avaliar as características desse óxido semiconductor quando fabricado nas mesmas condições que as amostras dopadas. Dentro deste contexto, uma amostra de SnO_2 denominada P2R, depositada por pirólise de spray, na metodologia abordada neste trabalho, passou por caracterizações morfológicas, estruturais, ópticas elétricas e magnéticas e seus resultados comparados com uma abordagem teórica via DFT. As discussões referentes ao SnO_2 sem dopagem compreendem esse capítulo.

4.1 Fabricação

A amostra P2R foi depositada a partir de uma solução (0,2 M) de 2,8 g de cloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), solubilizado em 40 ml de metanol. As características do processo de fabricação são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de fabricação da amostra P2R

Parâmetros	Valor
Distância entre o bico e o substrato	30 cm
Temperatura do substrato	$(460 \pm 20) \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão do nitrogênio	3 bar
Agitação do aquecedor	30 rpm
Vazão do bico	8 ml/min

Os parâmetros de deposição apresentados na tabela 4, exceto a temperatura, são bem característicos da bancada utilizada neste trabalho, permitindo um maior controle nas características da deposição. A utilização de metanol para a fabricação da amostra P2R adveio com o não sucesso na deposição de filmes dopados com a utilização de apenas água destilada como solvente. Como se pretendia fabricar filmes de SnO_2 e SnO_2 dopados nas mesmas condições, a utilização de metanol como solvente foi a melhor alternativa. A amostra P2R foi recozida à atmosfera ambiente com temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min.

Os resultados das caracterizações da amostra P2R e a comparação com os resultados de DFT são mostrados nas seções seguintes.

4.2 Composição

Para avaliar a composição da amostra de SnO_2 foram realizadas medidas de XPS e EDS. O espectro XPS, mostrado na figura 22, é composto tipicamente de estanho e oxigênio. A presença do pico 1s do carbono indica a contaminação da superfície da amostra durante o transporte e manuseio. O pico $\text{Sn } 3d_{5/2}$ está localizado em 486,0 eV, mostrando um resultado compatível com a energia 486,4 eV para o SnO_2 (MOULDER; CHASTAIN, 1992), mas que gera dúvidas sobre a fase de oxidação do estanho, quando são considerados os trabalhos de Stranick e Moskwa, que indicam para o pico $\text{Sn } 3d_{5/2}$ energias de 485,8 eV para o SnO (STRANICK; MOSKWA, 1993a) e 486,3 eV para o SnO_2 (STRANICK; MOSKWA, 1993b).

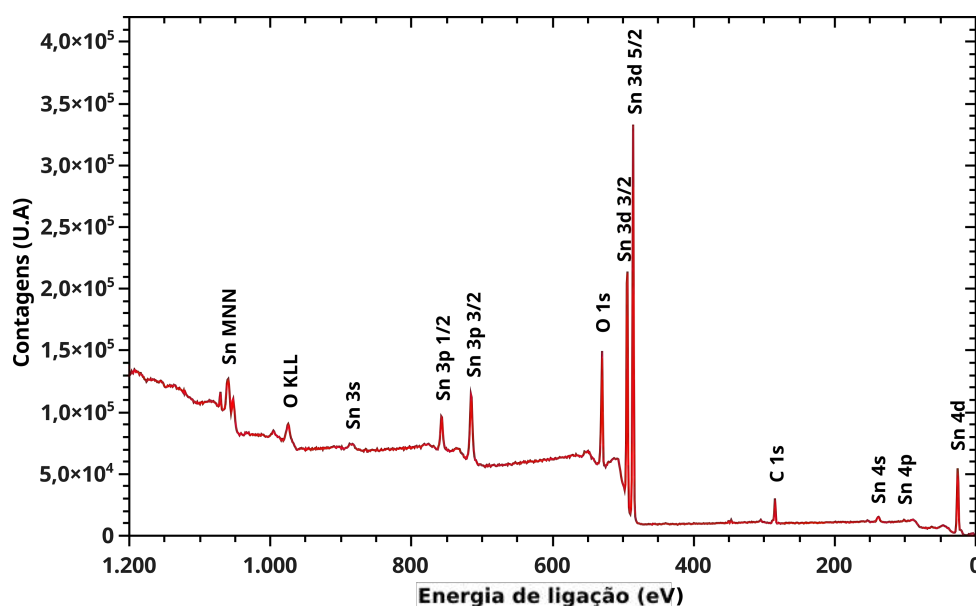


Figura 22 – Espectro XPS para a amostra P2R.

O contraste do topo da banda de valência (BV) medido por XPS para a amostra P2R com os resultados de Stranick e Moskwa para os dois tipos de óxidos (figura 23) resolve o impasse, revelando que o perfil da BV do filme depositado (figura 23-a) se mostrou muito compatível com o perfil do SnO_2 (figura 23-b).

A determinação das proporções das espécies químicas que compõe o filme de SnO_2 , foi realizada pela análise das áreas dos picos C 1s, O 1s, $\text{Sn } 3d_{3/2}$ e $\text{Sn } 3d_{5/2}$, cujos resultados são apresentados na tabela 5.

Além da análise da composição das amostras através da XPS, medidas de EDS também foram realizadas. Para uma condição de magnificação de 1000x foi obtido, via EDS, um espectro de emissão de raios X das espécies químicas que compõem a amostras de SnO_2 . O resultado desta medida é mostrado na figura 24.

Como pode ser visto na figura 24, Sn e O, que são as espécies químicas que compõem

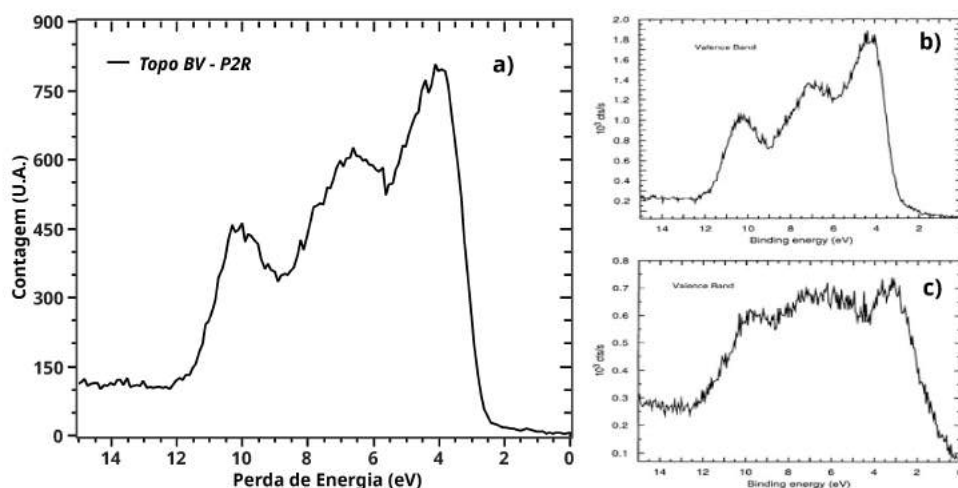


Figura 23 – Banda de valência determinada por XPS: a) Amostra P2R; b) SnO_2 (STRANICK; MOSKWA, 1993b); c) SnO (STRANICK; MOSKWA, 1993a).

o semicondutor, foram detectadas. Há a presença do Si que é um dos elementos constituintes do substrato de vidro, cuja composição é feita por um conjunto de óxidos, principalmente óxido de silício (SiO_2). Além disso, foi notada a presença de cloro, elemento químico que compõe $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a substância precursora do dióxido de estanho na deposição. As proporções das espécies químicas determinadas via EDS são apresentadas na tabela 5.

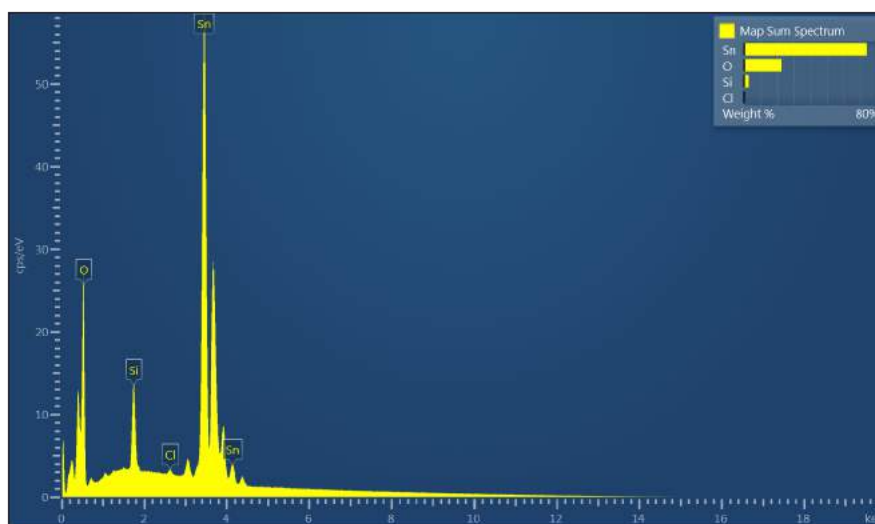


Figura 24 – Espectro de EDS para a amostra P2R.

A discrepância na presença de alguns elementos quando comparadas as duas técnicas tem relação com a profundidade de penetração de cada uma. A XPS, com profundidade de análise na ordem de 10nm, faz uma análise mais superficial da amostra, resultando em uma maior quantificação das impurezas que se aderem a superfície do filme como é o caso do carbono. No caso da EDS a profundidade de análise na ordem de $1 \mu\text{m}$ foi suficiente para retirar informação ao longo do filme e, também, do substrato de vidro. Essa observação

Tabela 5 – Valores das concentrações das espécies químicas obtidas via XPS e EDS.

Elem. Químico	% Atômica	
	XPS	EDS
Sn	25,00	28,95
O	49,44	66,10
Cl	-	0,26
C	25,56	-
Si	-	4,70

justifica a presença do Si na composição obtida via EDS. O cloro, foi outro elemento químico diferente daqueles que compõe o dióxido de estanho foi encontrado. Silva, (SILVA, 2010) já tinha observado a presença deste elemento em amostras de dióxido de estanho fabricadas com fluoreto de amônia (NH_4F) na solução precursora (como fonte de fluor como eventual dopante) que foram utilizadas como eletrodo/substrato para a fabricação de suas amostras de CIS. Estas amostras, assim como o caso da P2R, foram fabricadas por pirólise de spray. Como relatou Silva, as medidas de EDS na amostras de CIS, cujo o substrato foi analisado, indicaram sistematicamente a presença do cloro, inclusive, em concentrações bem maiores que as concentrações do flúor, o elemento dopante. Desta forma, há uma indicação de que o cloro se trata de um dopante indesejado frequente nos filmes de dióxido de estanho fabricados por pirólise de spray. A ausência do cloro nas análises de XPS pode ser justificada pela perda dos seus compostos com a interação com o meio externo, cujo efeito, é mais acentuado na superfície do filme

A partir dos dados da tabela 5 foi possível determinar a relação O/Sn para a amostra de SnO_2 . Para a XPS a relação ficou em 1,98 e para a EDS obteve-se 1,96, quando descontado a concentração de oxigênio associada ao SiO_2 do substrato de vidro. A proporção de dopagem indesejada de cloro em relação ao estanho não chegou a 1%.

4.3 Morfologia

Imagens da superfície e seção transversal da amostra P2R foram realizadas por MEV. Como notado na figura 25-a, o filme visto a uma magnificação de 5.000x apresenta aspecto uniforme com a presença de alguns cristalitos. A natureza granular do filme pode ser notado na figura 25-b, com uma magnificação de 20.000x, cujo o perfil se mostra compatível com o resultado de Patil, *et al* (PATIL *et al.*, 2003) que fabricaram seus filmes em condições semelhantes.

Um análise detalhada da influência da temperatura de deposição (para filmes fabricados por pirólise de spray, a partir de $\text{SnCl}_4+5\text{H}_2\text{O}$), sobre a morfologia de filmes, foi

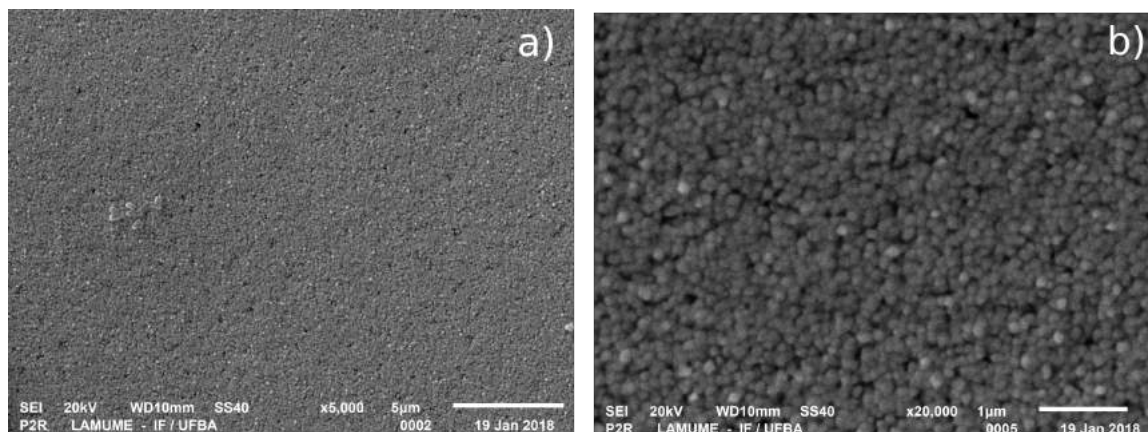


Figura 25 – Imagens de MEV da Superfície do Filme P2R: a) magnificação de 5.000x; b) magnificação 20.000x.

apresentada por Korotcenkov *et al* (KOROTCENKOV *et al.*, 2005). Este autor apresenta uma tendência de evolução de um perfil granular (aredoado) para estruturas poliédricas, com o aumento da espessura, em filmes fabricados a 470 °C e 510 °C. Os filmes com espessura entre 30 e 40nm depositados nesta última temperatura tem aparência semelhante ao observado na figura 25-b, apesar dos grãos apresentarem tamanho menor. Por outro lado, com a espessura mais compatível com a da amostra P2R, imagem de MEV do filme de Korotcenkov, depositado a 510 °C, tem um perfil poliédrico bem definido e tamanho de grão mais próximo ao encontrado para a amostra P2R. Algo semelhante acontece para o caso do filme depositado a 470°C, no entanto, os poliedros são maiores. Além de Korotcenkov *et al*, há na literatura relatos outros de filmes constituídos por estruturas poliédricas bem definidas, como é o caso de Akgul *et al* (AKGUL *et al.*, 2013) e Thanachayanont,

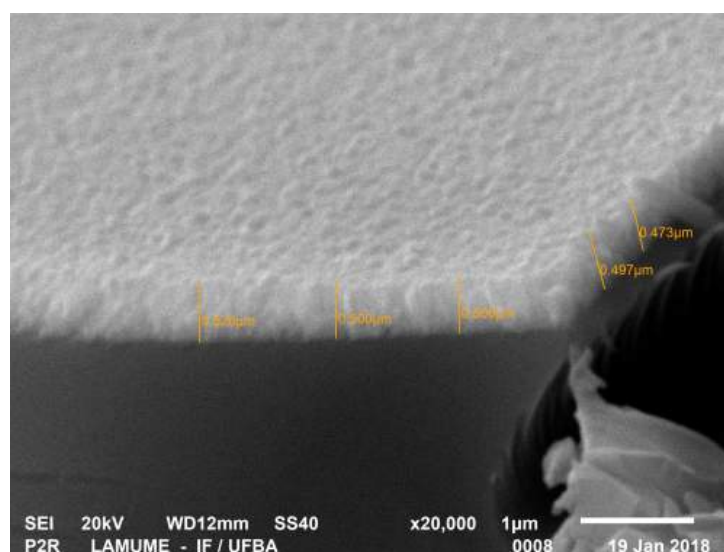


Figura 26 – Imagem de MEV de um corte transversal da amostra P2R com magnificação 20000x para determinação da espessura.

Yordsri e Boothroyd (THANACHAYANONT; YORDSRI; BOOTHROYD, 2011). Para uma avaliação mais efetiva da estrutura dos grãos do filme P2R, seria necessárias imagens com uma magnificação maior. Tipicamente, no laboratório onde as imagens de MEV são obtidas, a máxima magnificação obtida é 20.000X, mesmo com a metalização das amostras com uma camada de ouro.

A espessura do filme P2R, obtida a partir de uma imagem da seção transversal do filme (figura 26), ficou $\simeq 500$ nm. Com o intuito de avaliar a espessura em regiões distantes da borda da amostra, permitindo uma visão mais geral do filme, o substrato foi cortado e a borda interna analisada.

4.4 Estrutura cristalina e de Rede

Através de medidas de DRX a estrutura cristalina do filme P2R pode ser avaliada. A figura 27 mostra o contraste entre os difratogramas da amostra P2R e de uma cassiterita com estequiometria perfeita, fornecido por um banco de dados de minerais caracterizados (LAFUENTE et al., 2016).

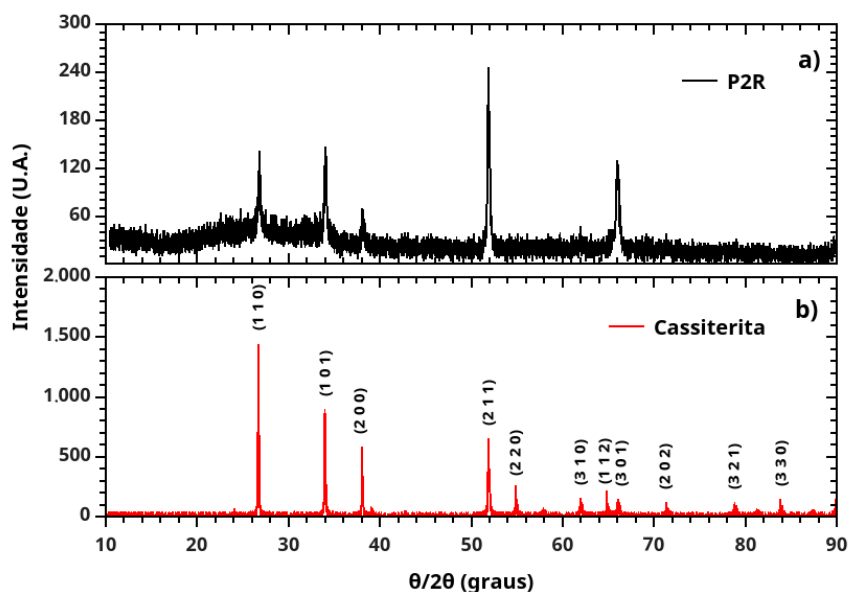


Figura 27 – Difratogramas de raios X: a) Filme P2R; b) Cassiterita (RRUFFTM Project, 2016).

As posições de todos os picos de difração encontrados para o amostra P2R (figura 27-a) indicam que o filme tem uma estrutura cristalina identificada como tetragonal simples correspondente a cassiterita (SnO_2) (figura 27-b). Diferentemente do mineral, a medida de DRX do filme P2R indica o pico associado ao plano cristalográfico (2 1 1) como orientação preferencial, além de uma presença mais marcante do pico (3 0 1). Alterações na textura nos filmes de SnO_2 produzidos por pirólise de spray são referidas na literatura. Inclusive,

Korotcenkov *et al* (KOROTCENKOV *et al.*, 2005) fez um estudo da variação de textura dos filmes de SnO₂, além do estudo da morfologia que foi abordado na seção anterior. Em seus resultados, Korotcenkov *et al* mostrou que para os filmes com $\simeq 300$ nm de espessura há uma forte presença do pico (1 0 1) quando depositado a 375 °C; com a elevação da temperatura de deposição para 470°C houve alteração do pico mais intenso para o (1 1 0) e uma presença marcante do pico (2 0 0). Por outro lado, e com uma deposição feita a 510°C, a textura obtida foi semelhante a encontrada para a amostra P2R: o pico (2 1 1) como o mais intenso e um ressaltado do pico (3 0 1). Apesar do resultado de Korotcenkov *et al*, texturas caracterizadas pela presença do pico (2 1 1) como o mais intenso foram obtidas para diferentes temperaturas por outros pesquisadores, como o caso de Akgul *et al* (AKGUL *et al.*, 2013), para filmes depositados a 400°C, Vasu e Subrahmanyam (VASU; SUBRAHMANYAM, 1990), depositados a 440 °C e Thanachayanont, Yordsri e Boothroyd *et al* (THANACHAYANONT; YORDSRI; BOOTHROYD, 2011), depositados a 400 °C e 500 °C. Fantini e Torriani (FANTINI; TORRIANI, 1986) relataram que para amostras fabricadas a uma temperatura de 450 °C com e sem dopagem, houve uma migração no pico mais intenso, passando do (2 1 1) para o (2 0 0) com o aumento da dopagem de fluor. Esses resultados deixam evidentes que além da temperatura, outros parâmetros de deposição são preponderantes para a determinação da textura dos filmes. Inclusive, foi o resultado de Vasu e Subrahmanyam, que fabricou seus filmes em condições mais próximas às utilizadas na deposição do filme P2R, em termos de temperatura, reagentes e fluido de arraste, que apresentou a textura compatível com a encontrada para a amostra P2R, além do caso de e Fantini e Torriani que para os filmes também fabricados em condições próximas, a textura típica foi o pico (2 1 1) como mais intenso.

O ressaltado notado na figura 27-a, entre 15 e 40 °, está atribuído ao substrato de vidro, que por sua característica amorfa não apresenta uma configuração com picos estreitos e localizados. A partir da determinação da largura a meia altura dos picos identificados para o filme P2R, foi encontrado o tamanho do cristalito para diferentes planos cristalográficos, tabela 6.

Tabela 6 – Tamanho do cristalito para diferentes planos cristalográficos.

Planos cristalográficos	(1 1 0)	(1 0 1)	(2 0 0)	(2 1 1)	(3 0 1)
Tamanho do cristalito (nm)	31	34	23	38	26

O tamanho do cristalito para o pico mais intenso ficou em 38nm. No entanto, há uma diversidade de tamanhos quando considerados todos os planos cristalográficos. Uma análise da Medida de MEV, figura 25-b indica a presença massiva de grãos maiores, mas, também, a presença de grãos pequenos, resultado que corrobora com a estimativa obtida pela medida de DRX. Outros autores também relatam a variação no tamanho do cristalito

em função do plano cristalográfico, como no caso de Korotcenkov *et al* (KOROTCENKOV *et al.*, 2005) e Kamble *et al* (KAMBLE *et al.*, 2017).

Para tornar a avaliação estrutural da amostra P2R mais completa, o filme P2R foi analisado por espectroscopia Raman. A cassiterita pertence ao grupo de simetria $P_{42/mnm}$ e tem 18 graus de liberdade na representação irreduzível para as vibrações cristalinas no ponto Γ , equação 4.1 (KATIYAR *et al.*, 1971) (MERLE *et al.*, 1980).

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u. \quad (4.1)$$

Neste caso, são três modos acústicos, $A_{2u} + E_u$ duplamente degenerado e três modos silenciosos $A_{2g} + B_{1u}$ duplamente degenerado. Os Demais modos são ativos no infravermelho ($A_{2u} + 3E_u$ duplamente degenerado) ou ativos em Raman ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$). Enquanto os modos Raman representam vibrações dos átomos de oxigênio com os átomos de estanho parado, os modos no infravermelho representam vibrações de ambos os átomos na estrutura cristalina. As frequências associadas aos modos ativos em Raman e no infravermelho, além dos modos inativos e acústicos, obtidas de forma experimental ou calculadas de diferentes forma, podem ser vistas na tabela 7.

Para os dados experimentais mostrados na tabela 7 percebe-se uma convergência nos valores, no entanto para os resultados calculados há fortes discrepâncias em alguns casos. O fato de utilizar metodologias diferentes para determinar as frequências dos modos vibracionais, como modelo do Íon Rígido (KATIYAR *et al.*, 1971), modelo da Casca (GERVAIS; KRESS, 1985), DFT com estrutura sob a pressão (PARLINSKI; KAWAZOE, 2000) ou DFPT (LOPES, 2017), pode explicar as diferenças. No entanto, essa grande quantidade de informações vai servir de suporte para interpretar o resultado das medidas de espectroscopia Raman para a amostra P2R, figura 28.

O filme P2R apresentou picos nas frequências 474, 774 e 633 cm^{-1} (figura 28-a) que correspondem aos modos ativos no Raman E_g , A_{1g} e B_{1g} , respectivamente (tabela 7). Como na cassiterita, o modo A_{1g} se mostrou o mais intenso. Por outro lado, outros picos além dos ativos no Raman foram medidos para a amostra analisada. A presença de imperfeições e impurezas na estrutura do filme podem levar ao deslocamento dos picos ou a ativação de modos que não eram ativos no Raman para SnO_2 . Vijayarangamuthu e Rath (VIJAYARANGAMUTHU; RATH, 2014) apontam que a presença de picos com frequências de 141 e 171 cm^{-1} estão associados a presença de estequiometrias intermediárias entre SnO e SnO_2 (SnO_x ($1 < x < 2$)). As análises de XPS e EDS indicam uma relação $\text{O/Sn} < 2$ e a eventual presença de uma estequiometria intermediária, o que pode ter causado a manifestação dos picos com frequências de 143 e 161 cm^{-1} . A presença de modos Raman extras ou modos ativos no infravermelho que se manifestam em Raman é relatada na literatura, mas sem um consenso em relação às causas. Chen *et al* (CHEN *et al.*, 2017),

Tabela 7 – Frequências associadas à diferentes modos de vibração do SnO₂ determinadas experimentalmente ou calculadas de diferentes modos.

Modo	Experimental (cm ⁻¹)			Calculado (cm ⁻¹)			
	Ref. ¹	Ref. ²	P2R	Ref. ¹	Ref. ²	Ref. ³	Ref. ⁴
B _{1u}	-	-	-	140	-	146	134
E _u (TO)	244	243	-	236	236	241	171
E _u (LO)	276	273	-	268	290	278	235
B _{1g}	-	-	-	100	184	104	244
E _u (TO)	293	284	-	297	311	285	273
E _u (LO)	366	368	-	377	404	406	286
A _{2g}	-	-	-	398	-	366	293
A _{2u} (TO)	477	465	-	512	467	460	451
E _g	475	475	474	441	476	469	472
B _{1u}	-	-	-	505	-	585	571
E _u (TO)	618	605	-	651	561	614	608
E _u (LO)	770	757	-	750	707	703	657
A _{1g}	634	634	633	646	677	638	712
B _{2g}	777	777	774	752	779	761	742

¹ (KATIYAR *et al.*, 1971);

² (GERVAIS; KRESS, 1985);

³ (PARLINSKI; KAWAZOE, 2000);

⁴ (LOPES, 2017)

Othmen *et al* (OTHMEN *et al.*, 2018), Diéguez *et al* (DIEGUEZ *et al.*, 2001), Yu *et al* (YU *et al.*, 1997) e Kaur *et al* (KAUR *et al.*, 2012) tratam a desordem do cristal como a razão da quebra da simetria e consequente modificação do espectro Raman. Os Dois últimos associam também as vacâncias de oxigênio como motivo. Kaur *et al* ainda cita o tamanho do grão como razão e Vijayarangamuthu e Rath corroboram desta observação quando fala da ativação de picos Raman devido ao tamanho das partículas (\sim nm). Todas estas observações podem ser levadas para o filme P2R: A medida de DRX apresentou picos menos intensos quando comparado com o mineral, indicando baixa cristalinidade; a relação O/Sn < 2 também pode estar relacionada com a presença de vacâncias de oxigênio; o calculo do tamanho médio do grão ficou entre 30 e 40 nm. Todos estes fatores podem se configurar como geradores dos modos Raman "extra", encontrados para o filme produzido. Mesmo assim, em detrimento dessas questões relativas e imperfeições do filme, a figura 28-b indica uma boa concordância do espectro Raman do filme P2R com a medida para uma cassiterita, com estequiometria correta, fornecida por um banco de dados de minerais caracterizados.

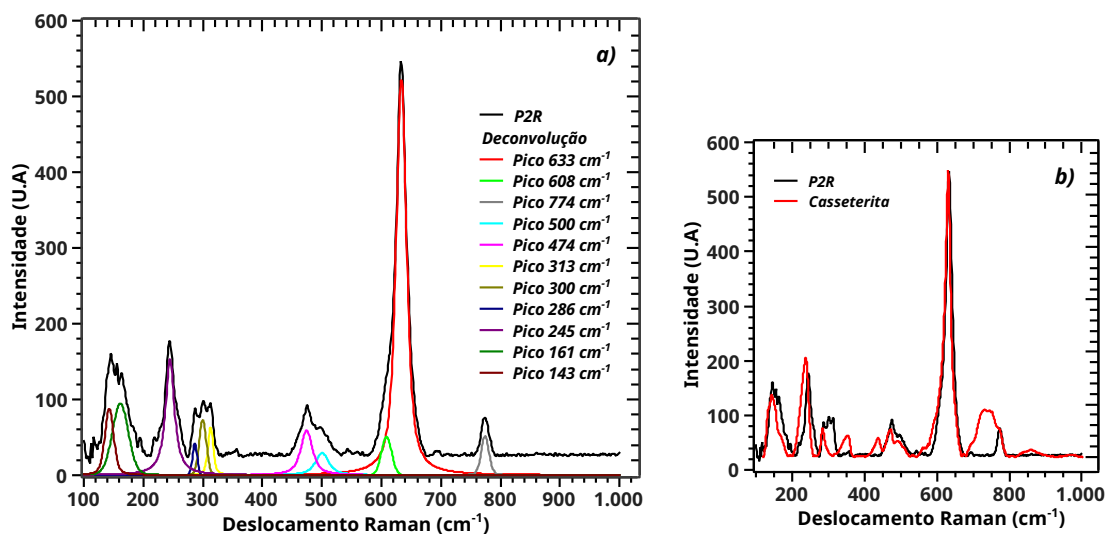


Figura 28 – Medidas de espectroscopia Raman: a) espectro do filme P2R com a deconvolução dos picos; b) contraste com o espectro P2R e uma cassiterita (RRUFF™ Project, 2017).

4.5 Características elétricas

A partir das medidas com o método de 4 pontas e o hot probe, foram determinadas a resistência de folha (R_s), a resistividade (ρ) e tipo de portador da amostra P2R, tabela 8.

Tabela 8 – Características elétricas da amostra P2R teste.

R_s (Ω/\square)	ρ (Ωcm)	Tipo de portador
307	$5,5 \times 10^{-2}$	n

Patil *et al* (PATIL *et al.*, 2003) mencionou que os filmes de SnO_2 produzidos por pirólise de spray tem resistividade típica entre $\sim 10^{-2}$ e $\sim 10^{-3} \Omega cm$ e associa isso ao fato de que os filmes depositados por essa técnica são mais suscetíveis a vacâncias de oxigênio. Resultados como os de Vasu e Subrahmanyam (VASU; SUBRAHMANYAM, 1990) e Abdelkrim *et al* (ABDELKRIM *et al.*, 2016) estão dentro da faixa de resistividades típicas. Neste caso, a resistividade encontrada para a amostra P2R (tabela 8) se mostrou compatível com a expectativa. Fantini e Torriani (FANTINI; TORRIANI, 1986) e David *et al* (DAVID *et al.*, 2014) associam a queda na resistividade à presença de Cl e/ou F na composição dos filmes. Concentrações de dopagem de Cl na ordem de 1%, como observou David *et al* em cálculos teóricos de SnO_2 , já tem efeito na condutividade do semiconductor. Como a análise da composição da amostra P2R indicou concentrações nesta ordem, os resultados experimentais se mostraram coerentes. A configuração de semiconductor do tipo n (tabela 8), confirma uma propriedade já estabelecida para o SnO_2 .

4.6 Estrutura eletrônica na região de valência

Além da quantificação das espécies químicas presentes no filme P2R, seção 4.2, a análise de XPS permitiu a determinação da banda de valência, figura 29.

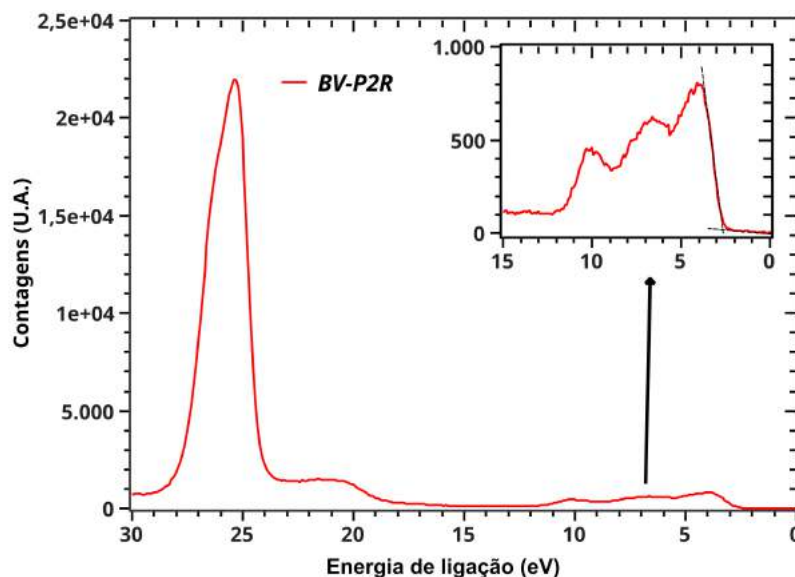


Figura 29 – Recorte do diagrama de perda de energia medida por XPS para o filme P2R, com aumento para a banda de valência.

Analisando o diagrama de perda de energia obtido por XPS, observa-se a presença de um pico mais intenso com intensidade máxima localizada em 25,4 eV, mas que apresenta uma deformação por volta de 26,3 eV. O pico mais intenso tem essa configuração por ser composto por linhas de fotoemissão de um duplete dos elétrons 4d do Sn: 4d_{3/2} e 4d_{5/2} localizados a 25 e 26 eV, respectivamente (MOULDER; CHASTAIN, 1992). O mesmo autor indica uma linha de fotoemissão do oxigênio (O 2s) em 23 eV, que pode estar associada à ao relevo entre 17 e 24 eV. A configuração eletrônica para o topo da banda de valência, que é composta por conjunto de protuberâncias com máximos em 4,1, 6,6 e 10,2 eV, será discutida em detalhes junto com os resultados de DFT (seção 4.9).

Tendo em vista que a XPS determina seus espectros a partir de estados ligados, esperava-se que o topo da banda de valência estivesse próximo ao zero. Como pode ser visto na parte ampliada da figura 29, a subida brusca que determina os estados ligados de menor energia acontece por volta de 3 eV, indicando um deslocamento do topo da BV. Esse efeito se refere prioritariamente à função trabalho do material (SCHLAF; MURATA; KAFIFI, 2001), mas também tem influência do deslocamento do nível de Fermi devido a presença do cloro (DAVID *et al.*, 2014). O topo da banda de valência pode ser quantificado a partir do cruzamento da extrapolação sua borda com a linha de base da medida, como indicam Ke *et al.* (KE *et al.*, 2015) e Egdell, Rebane e Walker (EGDELL *et al.*, 1999). No caso da amostra P2R, como visto na parte ampliada da figura 29 (linhas pontilhadas de cor preta), o topo da BV está localizado em 2,7 eV.

A medida da banda de valência por XPS ainda fornece outra característica importante na caracterização, que é a distância entre o pico mais intenso da BV e o pico dos elétrons Sn 4d. Sherwood (SHERWOOD, 1990) relata que as mudanças na região da BV podem ser mais sensíveis às diferenças de oxidação do que nas regiões mais internas. Realizando cálculos de transição de estados, ele encontrou que para o SnO₂ a diferença entre os picos era de 21,5 eV, enquanto para o SnO a diferença ficou em 23,8 eV. Essa medida, portanto, se configura como mais uma forma de determinar qual a fase do óxido de estanho produzido. No caso da amostra P2R, a distância ficou em 21,3 eV, se mostrando compatível com os cálculos e medidas de Sherwood, além do resultado de Bittencourt *et al* (BITTENCOURT *et al.*, 2004) que produziu sensores de gás com SnO₂ dopados com Pt.

4.7 Medidas Ópticas

O resultado das medidas que determinaram algumas propriedades ópticas do filme P2R, pode ser visto na figura 30.

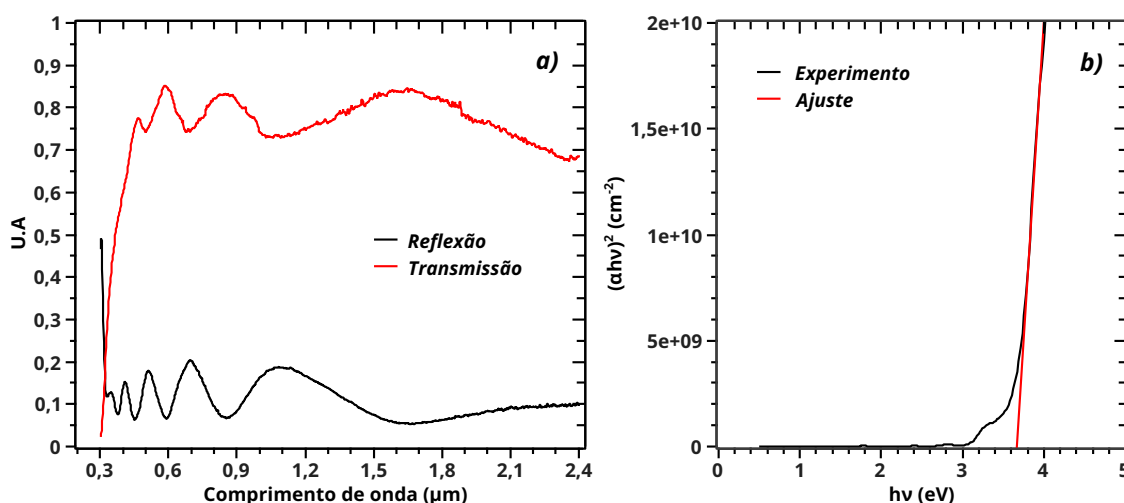


Figura 30 – Propriedades ópticas da amostra P2R: a) Curvas de reflexão e transmissão; b) Determinação do gap a partir da absorção do filme.

A curva é configurada por uma subida brusca da transmissão a partir de 0,3 μm até permanecer por volta de 75%, combinada com uma queda da reflexão até permanecer por volta de 10% (figura 30-a). Antes de 0,3 μm a bancada óptica não oferece segurança nos resultados. As oscilações nas curvas de reflexão e transmissão estão associadas ao efeito de interferência oriunda das reflexões em múltiplas camadas. O resultado da transmissão óptica da amostra P2R se mostrou compatível com o que foi publicado por Fantini e Torriani (FANTINI; TORRIANI, 1986) Patil *et al* (PATIL *et al.*, 2003) e Vasu e Subrahmanyam (VASU; SUBRAHMANYAM, 1990).

A partir dos dados de reflexão e transmissão foi determinada a absorção α do material em função do comprimento de onda. Em adição, com base na espessura do filme determinada via MEV (seção 4.3), foi possível construir a curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, onde α é a absorção, obtida com a equação 3.12. Neste caso, a extrapolação da parte reta da curva para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (linha vermelha na figura 30-b) indica o gap do material. A energia de gap de 3,62 eV encontrada para a amostra P2R tem excelente concordância com o valor típico do gap para o SnO₂, 3,60 eV. Uma consulta às referências já citadas neste trabalho, para aquelas que fizeram a determinação do gap do SnO₂ produzido, indicou uma faixa de gap entre 3,40 e 4,14 eV, cuja a variedade depende dos características da deposição.

4.8 Magnetismo

Como já abordado, a possibilidade de aplicação dos O-SMD na spintrônica leva ao interesse da ciência na investigação das propriedades magnéticas de materiais como o SnO₂. A dopagem com metais de transição (magnéticos) e sua relação com os átomos de oxigênio que compõem o óxido, já se configura como uma prática bem estabelecida para induzir propriedades magnéticas no SnO₂, tendo em vista sua característica diamagnética quando sua estrutura não dispõe de impurezas e defeitos. No entanto, a literatura relata que além das dopagens com espécies químicas magnéticas, a utilização de outros elementos químicos como V ou Cr também são responsáveis por manifestar ferromagnetismo no SnO₂ (RAHMAN; GARCÍA-SUÁREZ; HONG, 2008).

A presença de defeitos, como vacâncias de oxigênio, na estrutura do SnO₂ tem caráter importante nas propriedades elétricas dos filmes finos deste semiconductor, como discutido na seção 4.5. Além disso, Bittencourt (BITTENCOURT, 2013) constatou, através de cálculos de primeiros princípios, a necessidade da presença dessas vacâncias para a manifestação de propriedades magnéticas no SnO₂ dopado com o Ni. No entanto a influência das vacâncias de oxigênio vai além, considerando que são tratadas como responsáveis pelo magnetismo em SnO₂ não dopado (SAKTHIRAJ; HEMA; KUMAR, 2017); (CHANG et al., 2012); (LI et al., 2017).

Tendo em vista que as caracterizações morfológica e elétrica da amostra P2R indicaram a presença de defeitos na estrutura do filme, como as vacâncias de oxigênio, e que a presença desses defeitos podem resultar na indução de propriedades magnéticas, medidas de magnetização à temperaturas de 300 K e 10 K foram realizadas para a amostra P2R, cujos resultados são apresentados na figura 31.

Apesar da ausência de dopagem magnética, a figura 31 indica comportamento magnético que não representa apenas o diamagnetismo inerente de todos os materiais. No caso específico da figura 31-a, havia um domínio da componente diamagnética do filme + SnO₂, que foi retirado para a avaliação de alguma propriedade magnética específica da

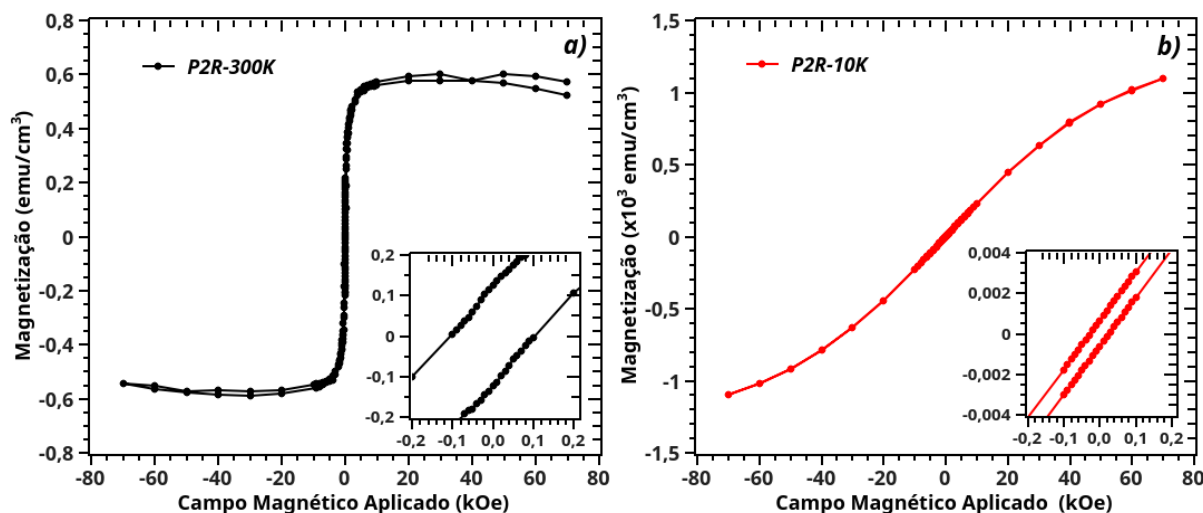


Figura 31 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra P2R, com detalhe para a região de campo incidente nulo: a) temperatura 300 K; b) temperatura 10 K.

amostra. Neste caso, a componente diamagnética foi determinada pela regressão linear da curva na região onde a componente domina. Depois de identificada, foi subtraída da curva. As características das curvas de histerese apresentadas na figura 31 são mostradas na tabela 9.

Tabela 9 – Características das curvas de histerese para as medidas magnéticas em função do campo aplicado realizadas na amostra P2R.

Temperatura (K)	H_c (Oe)	M_R (emu/cm ³)	M_S (emu/cm ³)
10	26	$6,36 \times 10^{-1}$	$1,09 \times 10^3$
300	100	$1,24 \times 10^{-1}$	$5,76 \times 10^{-1}$

Analisado a curva de histerese medida à temperatura ambiente, figura 31-a, pode-se notar que já se chega à magnetização de saturação para campos magnéticos aplicados na ordem de 30 kOe. A Magnetização Remanente, que representa cerca de 20% da magnetização de saturação, assim como o baixo campo coercitivo, (tabela 9), indicam a presença de um ordenamento ferromagnético mole, no entanto não descarta a presença de paramagnetismo. A magnetização em torno de 0,6 emu/cm³, obtida a 300 K, corrobora com os resultados obtidos à mesma temperatura por Li *et al* (LI *et al.*, 2017), Manikandan *et al* (MANIKANDAN *et al.*, 2018), Zhang *et al* (ZHANG *et al.*, 2010) e Sakthiraj, Hema e Kumar (SAKTHIRAJ; HEMA; KUMAR, 2017) para amostras de SnO₂ não dopadas.

Na medida realizada a 10 K, (figura 31-b) pode-se notar que a magnetização não chegou a efetiva saturação, mesmo com campos na ordem de 70 kOe aplicados. Ainda

assim, nota-se um crescimento significativo da máxima magnetização obtida, quando comparado com a medida realizada a 300 K (tabela 9), indicando uma forte dependência das propriedades magnéticas da amostra P2R com a temperatura. Combinado a isso, há uma redução do campo coercitivo para 30 Oe, que se encontra na mesma ordem do campo magnético remanente do equipamento onde análise foi realizada (como informado pelo operador do magnetrômetro na UFSCar) e a magnetização remanente passou a representar menos de 0,1% da magnetização de saturação. Essa mudanças reforçam a indicação de comportamento paramagnetismo na amostra P2R.

Alguns estudos teóricos via DFT associam magnetismo em SnO₂ sem dopagem à presença de vacâncias de Sn no semiconductor. Esse tipo de defeito na estrutura cria buracos nos oxigênios vizinhos e consequentes elétrons desemparelhados nos orbitais, considerando as regras de Hund. Desta forma, a indução do momento magnético acontece efetivamente na vizinhança da vacância de Sn (ZHANG; YAN, 2009); (RAHMAN; GARCÍA-SUÁREZ; HONG, 2008). Wang *et al* (WANG *et al.*, 2010b) indica possibilidade da indução de momento magnético através de vacâncias de O carregadas positivamente com uma carga. Mas observa que esse tipo de vacância é menos estável que a vacância neutra, o que sugere que outros defeitos superficiais são responsáveis pelo magnetismo. Ainda dentro da abordagem teórica, os estudos de Rahman, García-Suárez e Hong (RAHMAN; GARCÍA-SUÁREZ; HONG, 2008) e Han *et al* (HAN *et al.*, 2015) apontam que as vacâncias de O não induzem magnetismo no SnO₂ sem dopagem. Em divergência com os resultados teóricos, a diminuição na magnetização de amostras de SnO₂ sem dopagem, quando submetidas a recozimento em atmosfera rica em O₂, indicam que o magnetismo depende das vacâncias de O no semiconductor (ZHANG *et al.*, 2010); (LI *et al.*, 2017).

As observações supracitadas levam a inferir que os defeitos na estrutura do têm papel fundamental na indução da propriedades magnéticas SnO₂. No entanto há controvérsias no mecanismo responsável pela efetiva manifestação. No caso da amostra P2R, as a medidas de Raman, reforçadas pelos resultados elétricos, indicaram a presença de vacâncias de O, assim como defeitos na estrutura cristalina, características essas, que se justificam a presença do magnetismo na amostra.

4.9 Abordagem Teórica

Como descrito na seção 3.3, a abordagem teórica deste trabalho foi feita via DFT através do pacote VASP, com os cálculos baseados no método PAW e a aproximação GGA. Tendo em vista o problema da aproximação GGA na descrição de elétrons fortemente correlacionados, como os elétrons d do Sn, a correção de Hubbard foi considerada. Borges (BORGES, 2011) relaciona algumas maneiras de escolher de forma adequada o parâmetro de Hubbard, sendo uma das formas é fazer um ajuste empírico entre as resultados teórico

e experimental. No caso deste trabalho, essa comparação entre o teórico e experimental foi estabelecida entre a densidade de estados obtida via DFT e o diagrama XPS para baixas energias.

Para avaliar a influência da correção de Hubbard sobre as propriedades ópticas e eletrônicas, três configurações foram avaliadas: 1 - GGA sem correção (GGA1); 2 - GGA com a correção que promove o melhor ajuste da DOS com a Banda de valência obtida por XPS (GGA2), cujo os parâmetros foram $U_{\text{Sn}(d)} = 7,7$ eV e $U_{\text{O}(s)} = 7,3$ eV; 3 - GGA com ajuste do gap para 3,6 eV, no intuito de trazer uma configuração mais adequada às propriedades ópticas (GGA3), neste caso, os parâmetros foram $U_{\text{Sn}(d)} = 8,5$ eV e $U_{\text{O}(s)} = -3,0$ eV. A comparação da banda de valência (XPS) e as DOS referentes as três configurações é mostrada na figura 32.

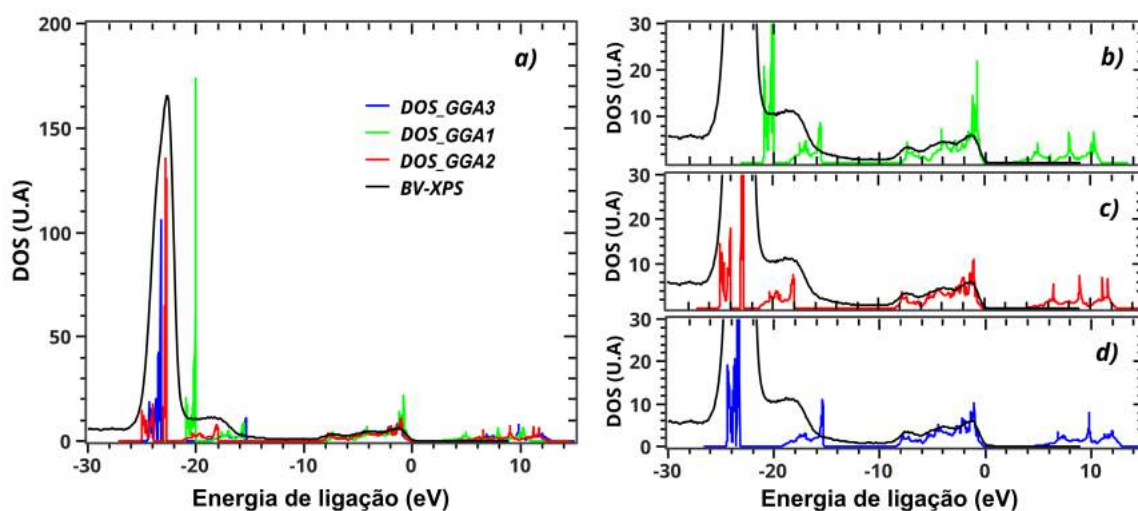


Figura 32 – Comparação da DOS com a BV-XPS: a) Contraste entre as três configurações; b) GGA1; c) GGA2 d) GGA3.

Para a comparação entre as DOS e a medida XPS foi necessário alinhar o topos da banda de valência, considerando que há um deslocamento de 2,7 eV em relação a energia de Fermi para a medida de XPS (Seção 4.6). Além disso, o eixo da energia para a BV-XPS foi atribuído com negativo e as intensidades na região entre -10 e 0 eV foram equiparadas para todas as curvas (figura 32). Como pode ser visto na figura 32-a, na região do topo da BV há uma boa concordância entre a DOS (para as três configurações) e a medida XPS. Para energias entre -30 e -15 eV, nota-se uma discrepância entre os resultados. Observando a comparação de cada configuração com a medida XPS, fica claro que a não utilização da correção de Hubbard (figura 32-b) leva a uma descrição incorreta de alguns estados na DOS. Tanto o pico mais intenso que se refere a elétrons Sn 4d quanto o relevo à direita do pico mais intenso, que está associado aos elétrons O 2s, encontram-se deslocados, ou seja com a sua energia subestimada. Com a intervenção através da correção de Hubbard (figura

32-c), foi possível fazer o ajuste empírico entre as curvas, além da melhor definição do dubleto associado aos elétrons Sn 4d. Ainda com o auxílio dessa correção foi possível obter uma DOS com o gap equivalente ao do SnO₂ (figura 32-d), mas que não promove uma boa concordância para os elétrons O 2s. A influência da correção em cada configuração será discutida mais adiante.

A partir da equação de estado de Birch–Murnaghan (ERDEM; KART; CAGIN, 2015),

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \quad (4.2)$$

onde $E(V)$ é a energia em função do volume da célula (que no caso da estrutura tetragonal $V = a^2c$), E_0 e V_0 são energia e volume à pressão nula, respectivamente, B_0 é o "bulk modulus" (que está associado à compressibilidade da estrutura cristalina) e B'_0 é a derivada do "bulk modulus", é possível determinar os parâmetros de rede a e c otimizados para estrutura tetragonal do SnO₂ e avaliar o B_0 e B'_0 que podem ser obtidos experimentalmente. A tabela 10 apresenta as propriedades estruturais para as configurações obtidas nesse trabalho contrastados com resultados teóricos e experimentais da literatura.

Tabela 10 – Características estruturais para o SnO₂ calculados via DFT

Modo	Este trabalho			Borges (BORGES, 2011).		
	GGA	GGA3	GGA2	GGA	GGA+U	Exp.
a (Å)	4,863	4,559	4,606	4,834	4,730	4,737
c (Å)	3,227	3,025	3,069	3,243	3,164	3,189
B_0 (GPa)	77	90	86	179	193	212
B'_0	4,1	3,1	3,5	4,9	4,9	5,5

Como pode ser visto na tabela 10, a utilização da aproximação GGA sem a correção de Hubbard tende a superestimar os parâmetros de rede. Esse comportamento também foi encontrado no trabalho de Bittencourt (BITTENCOURT, 2013). Com a utilização da correção de Hubbard a tendência é subestimar o valor. O resultado de Borges (BORGES, 2011), para os parâmetros de rede, apresenta excelente concordância com o resultado experimental, chegando a 2% de erro relativo para o aproximação GGA e erro inferior a 1% com a utilização da correção de Hubbard. No caso dos resultados para este trabalho, uma boa concordância é encontrada para os parâmetros de rede, cujos erros relativos foram menores que 2%, menores que 3% e chegando a 5% para as configurações GGA, GGA2 e GGA3, respectivamente. A influência da correção de Hubbard na determinação dos parâmetros de rede pode ser notada com a diminuição desses parâmetros em função do aumento de U , tendo em vista que no caso de Borges, o parâmetro $U = 3,9$ eV (utilizado apenas para os elétrons Sn d), foi menor que os utilizados neste trabalho. Para B_0 e

B'_0 , há discrepâncias significativas dos resultados deste trabalho quando comparados com o de Borges. No entanto, o processo de relaxação utilizado por Borges não permitia a movimentação das posições iônicas. Como esse processo interfere nas pressões associadas à célula em calculo, tal diferença nas relaxações pode ser o motivo nas diferenças de B_0 e B'_0 .

A configuração detalhada da densidade de estados e a respectiva estrutura de bandas para a configuração GGA pode ser vista na figura 33.

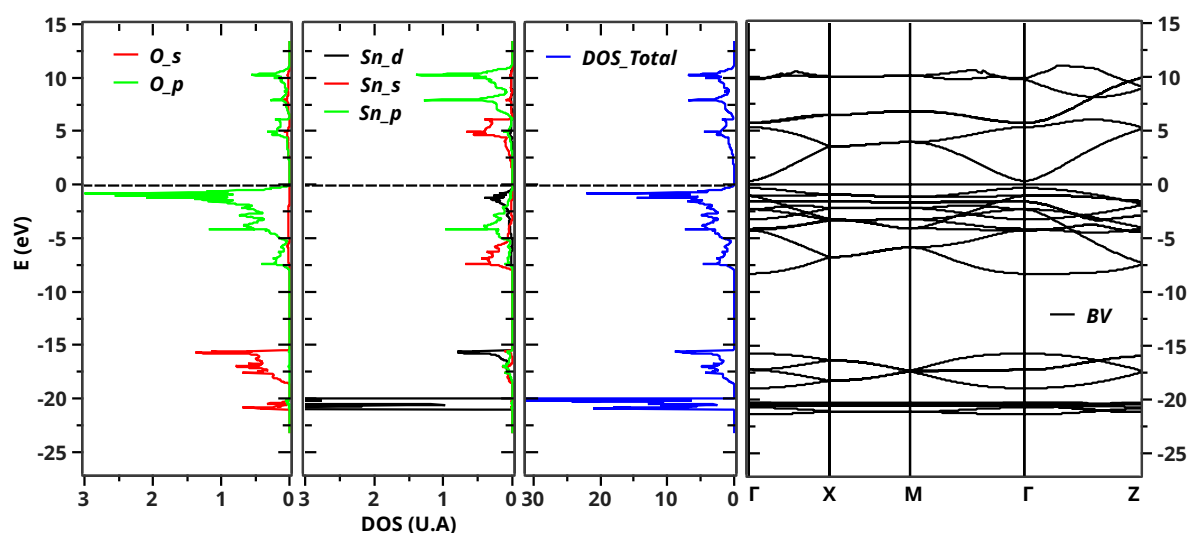


Figura 33 – Densidade de estados parcial (PDOS) e estrutura de bandas para configuração GGA1

Com a PDOS é possível confirmar que o pico mais intenso se refere aos elétrons Sn d e que próximo a ele há estados referentes aos elétrons O s. A figura 32-b mostrou que a configuração (GGA1) faz uma descrição incorreta destes estados quando comparadas com a medida de XPS. A região do topo da BV é prioritariamente composta pelos elétrons O p, com contribuições dos elétrons s, p e d do Sn e o fundo da banda de condução tem forte contribuição dos estados O s. Analisando a estrutura de banda de energia, observa-se que o resultado obtido foi um gap direto no ponto Γ , como esperado para o SnO_2 , mas com largura pequena, 0,6 eV. Essa subestimação do gap é recorrente para as Aproximações LSDA, inclusive a correção de Hubbard é uma ferramenta para melhorar esses resultados (CANESTRARO; ROMAN; PERSSON, 2009); (BORGES, 2011); (DUDAREV et al., 1998).

O primeiro resultado obtido utilizando a correção de Hubbard foi a configuração GGA2. Para obter tal resultado, vários valores de U para os estados Sn d e O s foram testados. Apesar da correção de Hubbard ter sido concebida apenas para elétrons fortemente correlacionados (orbitais d e f), uma melhor descrição dos elétrons O s, quando comparado com a medida XPS, foi obtida utilizando este recurso. A configuração detalhada da

densidade de estados e a respectiva estrutura de bandas para a configuração GGA2 pode ser vista na figura 34.

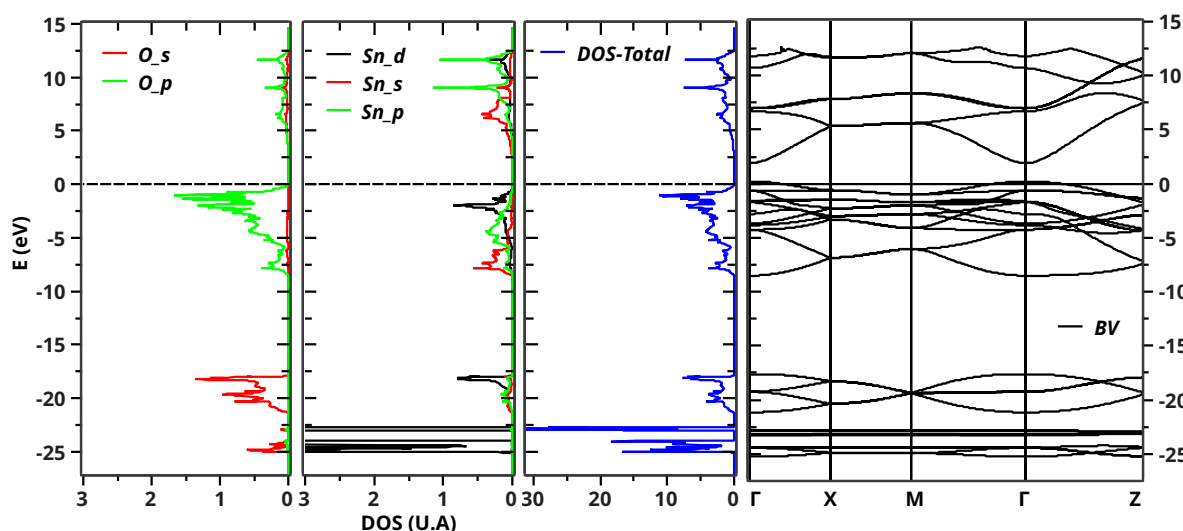


Figura 34 – Densidade de estados parcial (PDOS) e estrutura de bandas para configuração GGA2.

No geral, não há mudança na composição de cada região, quando comparado com o resultado obtido sem a correção de Hubbard (figura 33), apenas variações de intensidade nos picos da DOS e uma manifestação de estados Sn d para energias mais altas na banda de condução. Com os parâmetros $U_{\text{Sn}(d)} = 7,7$ eV e $U_{\text{O}(s)} = 7,3$ eV o resultado foi o deslocamento dos elétrons Sn d e O s para regiões mais profundas da BV (figura 34). A distância entre o pico mais intenso dos elétrons Sn d e o pico mais intenso dos estados O s (topo da banda de valência), conhecida como repulsão p-d ficou em 21,8 eV, se mostrando compatível com as observações de Sherwood (SHERWOOD, 1990), que indica uma diferença de 21,5 eV para o caso do SnO₂. No caso da configuração GGA1 (figura 33) a repulsão p-d ficou em 19,2 eV. Apesar do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução não serem prioritariamente compostos pelos estados cuja correção de Hubbard foi utilizada, verificou-se um aumento do gap para 1,8 eV, ainda com transição direta. Como observado por Borges (BORGES, 2011), a correção nos estados Sn d torna-os mais localizados, modificando potencial blindado que atua nos elétrons de valência do átomo. A consequência é puxar os estados Sn p para baixo e empurrar os estados Sn s para cima. Tendo em vista que os estrados Sn p interagem com os estados O p, o topo da BV é também é puxado para baixo. Como o zero de energia foi colocado em cima do nível de Fermi (localizada no topo da BV), a descida dos estados Sn p e O p não é notada na figura 34. Ainda falando das correções, a influência da utilizada nos estados O s sobre o gap não ficou clara para esta configuração.

Tendo em vista que as propriedades ópticas do SnO₂ dependem de uma descrição

correta do gap, a configuração GGA3 foi obtida (figura 35). Como aconteceu na configura-

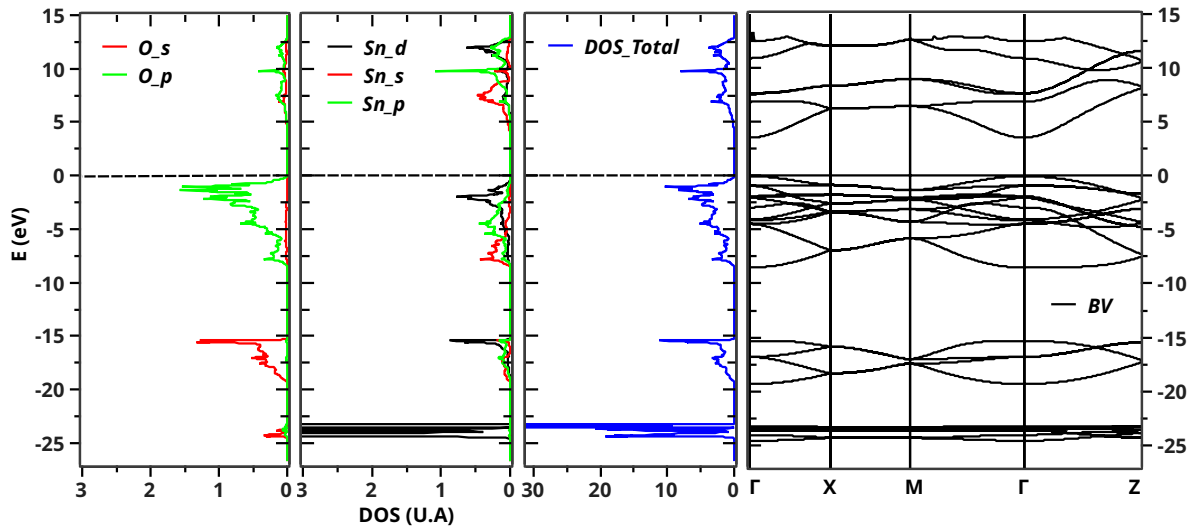


Figura 35 – Densidade de estados parcial (PDOS) e estrutura de bandas para configuração GGA3.

ção a GGA2, a composição da densidade de estados não foi alterada de forma significativa. As mudanças nas posições já eram esperadas, devido à utilização de outros parâmetros na correção de Hubbard (figura 34). Nota-se a presença de estados Sn d na banda de condução, também presente nos resultados para a configuração GGA2. O parâmetro $U_{\text{Sn}(d)} = 8,5$ eV, utilizado nesta configuração, deslocou um pouco mais para baixo os estados Sn d, levando a repulsão p-d para 22,2 eV. O efeito da correção nos estados Sn d sobre o gap foi análogo ao que aconteceu no caso da configuração GGA2, mas provocou um aumento mais significativo no gap, no entanto, a mudança na densidade de estados, que culminou num gap de 3,6 eV foi obtida com a utilização do parâmetro $U_{\text{O}(s)} = -3,0$ eV. A subida dos estados O s, com a correção de Hubbard (negativa), resultou na subida nos estados O p e Sn s, de uma forma mais sensível na banda de valência e mais efetiva na banda de condução. Como estes dois últimos estados formam o fundo da banda de condução, o aumento do gap foi obtido. Apesar de incomum, Canestraro, Roman e Persson (CANESTRARO; ROMAN; PERSSON, 2009) também utilizaram um parâmetro U (negativo) para os estados O s, com o intuito de melhorar a descrição do gap do SnO₂.

Os cálculos de DFT permitiram também uma comparação teórico-experimental para as propriedades ópticas. Como apresentado na seção 4.7, foram obtidas curvas de reflexão e transmissão para a amostra P2R. Com a DFT, foi possível obter as partes real e imaginária da função dielétrica que, em conjunto com a descrição de reflexões em múltiplas camadas (SANTOS, 2015), originou as curvas de reflexão e transmissão teóricas. Desta forma, pela comparação das reflexões e transmissões teóricas e experimentais, será possível avaliar as predições das propriedades ópticas para cada uma das configurações obtidas por DFT. A figura 36 apresenta a comparação teórico-experimental para a configuração GGA.

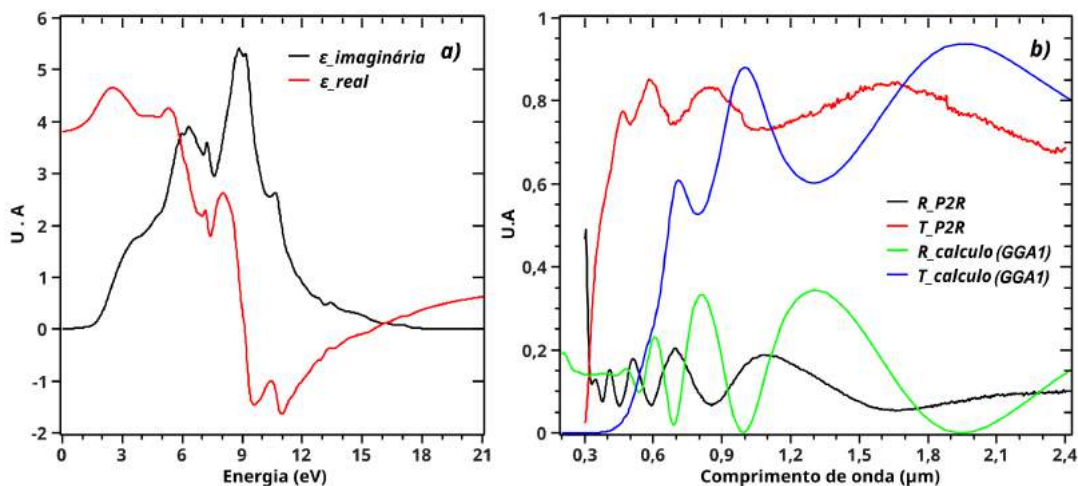


Figura 36 – Propriedades ópticas para a configuração GGA: a) função dielétrica (parte real e imaginária); b) Comparação das curvas de reflexão e transmissão obtidas teoricamente (DFT) e experimentalmente para amostra P2R.

Observa-se que na parte imaginária da função dielétrica (figura 36-a), que está relacionada com a absorção do material, o pico de ressonância mais intenso está perto de 8,8 eV, há outro em torno de 6,3 eV que é seguido por uma queda mais intensa até 1,5 eV, onde passa a descer suavemente até zero. Na comparação teórico-experimental (figura 36-b), nota-se que a curva de transmissão começa a subir por volta de 0,4 μm , por conta do gap subestimado. Além disso, não há uma concordância nas oscilações causadas pela espessura do filme, mesmo usado $d = 0,495 \mu\text{m}$ (baseado nas medidas de MEV) para o tratamento de múltiplas camadas.

Um ajuste melhor para as propriedades ópticas foi alcançado com a configuração GGA2 (figura 37-b). A subida da curva de transmissão, obtida com a função dielétrica

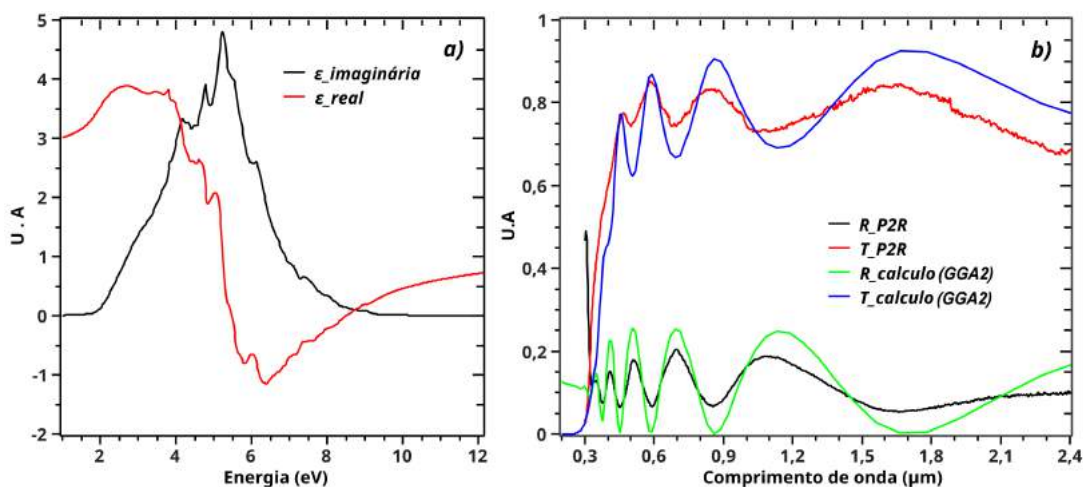


Figura 37 – Propriedades ópticas para a configuração GGA2: a) função dielétrica (parte real e imaginária); b) Comparação das curvas de reflexão e transmissão obtidas teoricamente (DFT) e experimentalmente para amostra P2R.

do DFT, foi bem próxima da medida experimental, se mostrando um bom resultado, mesmo com o gap de 1,8 eV, subestimado em 50% quando comparado com o gap típico do SnO₂. As oscilações referentes a espessura concordaram bem para comprimentos de onda inferiores a 0,9 μm , onde o mesmo valor $d = 0,495 \mu\text{m}$ foi utilizado para o tratamento de múltiplas camadas. Em relação ao perfil da função dielétrica (figura 37-a), notam-se curvas semelhantes às encontradas na configuração GGA, mas com energias de ressonância menores.

A terceira configuração (GGA3) foi concebida considerando a influência sobre do gap nas propriedades ópticas. No entanto, a expectativa do melhor ajuste foi frustrada quando comparados as curvas teóricas e experimentais (figura 38-b). A curva de transmissão calculada começa a subir por volta de 0,2 μm , que foi muito antes do resultado experimental. Além disso, a curva de reflexão calculada manifesta as oscilações de espessura na região onde não há informação para a curva experimental. Essas observações indicam que as transições ópticas previstas nos cálculos da configuração GGA3 acontecem para energias maiores que os 3,6 eV (gap eletrônico), gerando uma incoerência entre teoria e experimento. No que diz respeito à função dielétrica (figura 38-a), as partes real e imaginária tem o mesmo formato do obtido para a configuração GGA2, mas deslocadas sensivelmente para energias maiores.

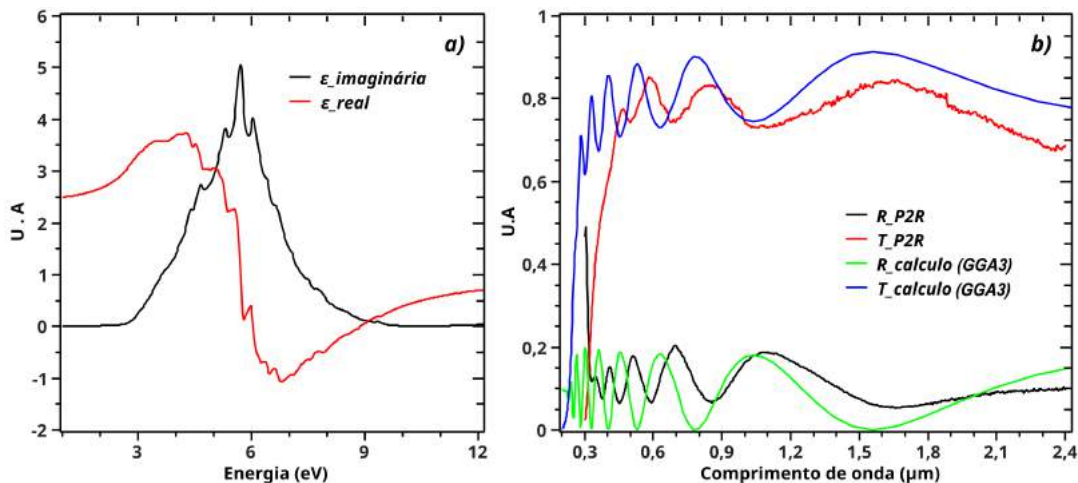


Figura 38 – Propriedades ópticas para a configuração GGA3: a) função dielétrica (parte real e imaginária); b) Comparação das curvas de reflexão e transmissão obtidas teoricamente (DFT) e experimentalmente para amostra P2R.

Na tentativa de entender os resultados da óptica foram construídas curvas da absorção para cada configuração (figura 39). Nota-se que as curvas de absorção apresentam uma subida suave para intensidades próximas de zero. Inclusive, a essas subidas se iniciam para energias maiores que o gap eletrônico previsto por DFT, por volta de 2, 3 e 5 eV, para as configurações GGA1, GGA2 e GG3, respectivamente. Desta forma, o começo efetivo das absorções também acontece para energias maiores do que aquelas previstas

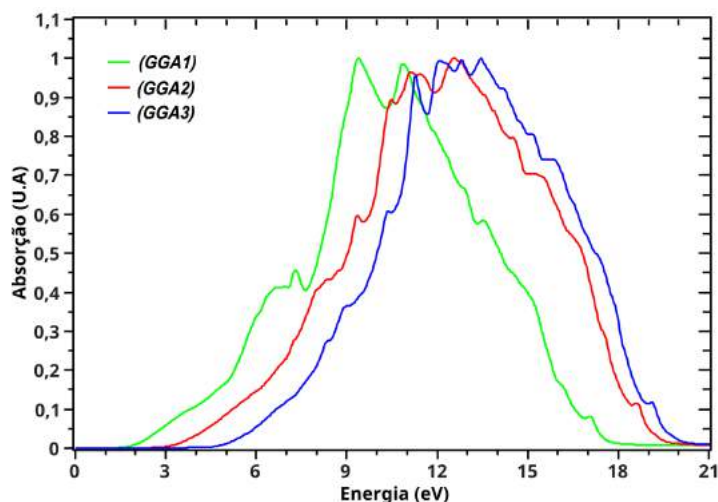


Figura 39 – Curvas de absorção calculadas a partir das funções dielétricas obtidas por DFT.

pelo gap. Isso explica o motivo pelo qual a configuração GGA2 apresenta uma curva de transmissão compatível com o experimental, mesmo com o gap subestimado, assim como o caso da configuração GGA3, que apesar de ter um gap equivalente ao esperado para o SnO_2 , a curva de transmissão se inicia para comprimentos de onda menores que a medida experimental. Em termos estatísticos, chegou-se a 1% de transmissão quando a absorção representava 5% do máximo. As densidades de estado apresentadas na figura 32 corroboram com essas observações, tendo em vista que os estados na banda de condução tem um crescimento mais intenso para energias em torno de 3, 5 e 6 eV para as configurações GGA1, GGA2 e GGA3, respectivamente, indicando que há uma população de estados relativamente pequena e conseqüentemente uma baixa atividade óptica na região próxima ao gap encontrado para estas configurações.

5 Dioxido de estanho dopado

Tendo em vista que a proposta deste trabalho é produzir filmes finos dopados com metais de transição e, em paralelo, fazer um tratamento teórico do material que compõe o filme, através da DFT, a produção dos filmes finos será direcionada para obter resultados experimentais que estejam em condições otimizadas para a simulação computacional. Considerando como referências para a simulação computacional os trabalhos de Bittencourt (BITTENCOURT, 2013), Zhang e Yan (ZHANG; YAN, 2009) e Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2010a), que nortearam os cálculos teóricos realizados neste trabalho, a fabricação dos filmes de SnO₂ dopado foi direcionada para concentrações $[M]/([M]+[Sn])$ de 6,25, 12,5 e 25%. No entanto, com o insucesso no controle da dopagem das amostras fabricadas, foi necessária a realização cálculos com concentrações menores, próximas a 2,8%, para que se fosse possível fazer uma simulação computacional mais compatível com os resultados experimentais. Os resultados referentes ao SnO₂ dopado serão apresentados nesse capítulo.

5.1 SnO₂ dopado com níquel

5.1.1 Fabricação

As amostras de SnO₂ dopadas com níquel (SnO₂:Ni) foram fabricadas de forma análoga à amostra não dopada, ou seja, uma solução de 0,2 M das substâncias precursoras do SnO₂ e níquel. Os parâmetros de deposição comuns são apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros de fabricação das amostras SnO₂:Ni

Parâmetros	Valor
Distância entre o bico e o substrato	30 cm
Pressão do nitrogênio	3 bar
Agitação do aquecedor	30 rpm
Vazão do bico	8 ml/min
volume da solução pulverizada	40 ml

Com a finalidade de fabricar as amostras de SnO₂ que apresentassem concentrações de níquel em sua composição, algumas condições de deposição e preparo da solução foram variadas. Como observado por Santos (SANTOS, 2015) a utilização de porções significativas de água destilada na solução precursora resultou em filmes opacos com baixa aderência. No entanto, para a utilização do NiCl₂ como fonte de Ni (que não se solubilizou em metanol), foi necessária a utilização de água destilada. As soluções precursoras foram

preparadas a partir da solubilização do cloreto de estanho em 10 ml de metanol e, em separado, a solubilização do cloreto de níquel em água destilada ou metanol. As soluções são, então, misturadas e o volume é completado até 40 ml com metanol. A solução permanece em agitação até o momento da deposição. Após as deposições, a avaliação (a olho nú) da aparência dos filmes fabricados foi fator preponderante para determinar quais as amostras que seriam caracterizadas, inclusive foi esse tipo de avaliação que permitiu encontrar a melhor temperatura de deposição para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ que foi 450 °C. Nessa temperatura, foram fabricados em filmes com boa aparência e uniformidade. As características da solução precursora das amostras que foram analisadas via EDS são mostradas na tabela 12.

Tabela 12 – Características da solução precursora para a fabricação de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

Amostra	Fonte de Sn	Fonte de Ni	Solvente (Ni)	$\frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}]+[\text{Sn}]}$ (% at.)
Ni06_1	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,80g)	NiCl_2 (0,13g)	Água destilada (1 ml)	11
Ni12_1	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,80g)	NiCl_2 (0,24g)	Água destilada (1 ml)	19
Ni25_1	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,80g)	NiCl_2 (0,55g)	Água destilada (1 ml)	35
Ni06N02	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,80g)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,12g)	Metanol (10 ml)	6
Ni12N02	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,80g)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,27g)	Metanol (10 ml)	12
Ni25N02	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,80g)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,63g)	Metanol (10 ml)	25
Ni25U12	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,80g)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,63g)	Metanol (10 ml)	25
Ni50V11	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,80g)	NiCl_2 (1,04g)	Água destilada (2 ml)	50

Como mostrado na tabela 12, as amostras que usaram o NiCl_2 anidro como fonte de Ni precisaram da utilização de água destilada para a solubilização. As tentativas de utilizar o metanol como solvente, resultaram em soluções com uma grande quantidade de soluto decantado, o que inviabilizaria a deposição além de comprometer a fabricação do filme. Como se fez necessária a utilização de água destilada, porções mínimas foram utilizadas, considerando o limite de solubilidade da água para o NiCl_2 anidro. Para o caso das amostras fabricadas com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, não houve a utilização de água na solução precursora.

Como já citado, a intenção de fabricar amostras com dopagens de 6, 12 e 25%

direcionou a composição da solução precursora. No entanto, como se buscava fabricar filmes com concentrações altas e os primeiros resultados indicaram dopagens menores que 6%, a amostra Ni50V11 foi fabricada com 50 %at. A análise da composição química das amostras citadas na tabela 12 através das medidas de EDS, podem ser visto na tabela 13.

Tabela 13 – Valores das concentrações das espécies químicas, obtidas via EDS, para as amostras de SnO₂:Ni

Espécie Química	% Atômica							
	Ni06_1	Ni12_1	Ni25_1	Ni06N02	Ni12N02	Ni25N02	Ni25U12	Ni50V11
O	63,17	74,33	60,07	55,02	56,38	56,49	60,49	55,44
Sn	20,72	25,37	18,28	12,64	14,73	15,81	14,45	14,04
Ni	-	0,29	1,19	0,05	0,15	0,32	0,36	0,27
Cl	0,20	-	0,48	0,27	0,34	0,66	0,53	0,19
Si	13,93	-	15,28	22,65	20,29	18,80	21,05	25,51
Na	-	-	2,59	4,63	3,88	4,09	1,89	2,60
Mg	-	-	-	1,29	1,09	1,00	0,80	0,98
Al	-	-	-	0,43	0,39	-	0,43	0,46
Ca	1,96	-	2,09	3,01	2,74	2,57	-	-
Br	-	-	-	-	-	0,26	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	0,51
$\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]}$	0,00	1,13	6,11	0,39	1,01	1,98	2,43	1,84

As medidas de EDS das amostras de SnO₂:Ni depositadas discriminam uma diversidade de espécies químicas presentes na amostra. Exceto O, Sn, Ni e Cl, todos os outros elementos químicos estão associado aos óxidos que compõem o substrato de vidro onde o filmes foram depositados. Exceto a amostra Ni06_1, a presença de Ni na composição indica o sucesso na técnica para produzir filmes SnO₂:Ni. No entanto, como observado para a amostra P2R (não dopada), persiste a dopagem indesejada com Cl nas amostras, inclusive, na maioria dos casos, em concentrações maiores que o dopante. Apesar da presença do dopante nas amostras, as concentrações medidas por EDS não são compatíveis com as proporções encontradas na solução precursora, sendo que o máximo obtido para as amostras apresentadas na tabela 13 foi 6,11 % em %at..

Para as caracterizações morfológicas, estruturais, ópticas elétricas e magnéticas, além da comparação dos resultados com uma abordagem teórica via DFT, as amostras Ni25_1 e Ni25U12 foram consideradas como representativas. As concentrações de dopantes dessas amostras, além de ser as maiores obtidas, se mostraram próximas às concentrações dos cálculos realizados neste trabalho, tendo em vista que o recurso computacional utilizado para a simulação computacional não suportou cálculos com dopagens menores que 2,8%, devido ao tamanho da supercélula e quantidade de interações.

5.1.2 Composição

Para compreender a composição das amostras representativas de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, a XPS e EDS foram utilizadas. A figura 40 apresenta os diagramas de perda de energia para as amostras Ni25_1 e Ni25U12.

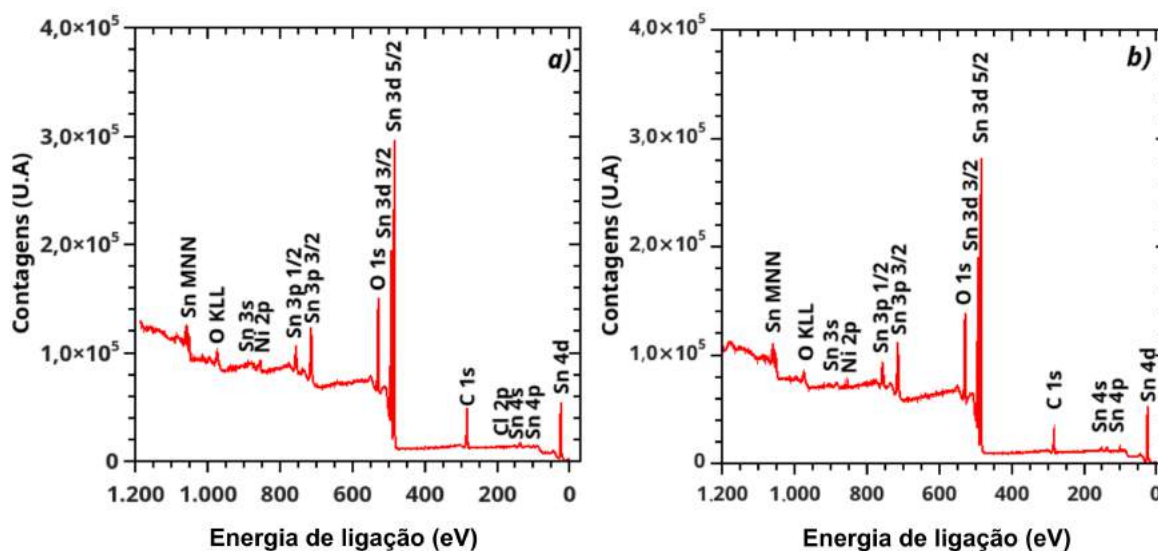


Figura 40 – Espectros XPS para o $\text{SnO}_2:\text{Ni}$: a) amostra Ni25U12; b) amostra Ni25_1.

Como pode ser observado na figura 40, os perfis exibidos nos espectros XPS para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ são semelhantes. Inclusive, estes perfis se mostram compatíveis com a amostra sem dopagem (figura 22). As amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ também apresentaram o pico C 1s, indicando a contaminação superficial com carbono, associada ao manuseio e transporte. Os picos Sn 3d_{5/2} localizados em 486,4 eV para a amostra Ni25_1 e em 486,2 eV para a amostra Ni25U12 são compatíveis com o pico Sn 3d_{5/2} associado ao SnO_2 , localizado em 486,4 eV (MOULDER; CHASTAIN, 1992). A presença do pico Ni 2p para as duas amostras em 855,7 eV confirma por outra técnica a presença da dopagem indicada por EDS (tabela 13). Esse pico encontra-se em uma energia compatível com o Ni 2p do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (MOULDER; CHASTAIN, 1992), reforçando a ideia do níquel como impureza substitucional, ligado a dois O na estrutura cristalina, tendo em vista que é essa configuração a encontrada na molécula de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. No caso específico da amostra Ni25U12, o diagrama de perda de energia apresentou picos adicionais: Ni 2p em 857,4 eV e Cl 2p em 198,7 e 200,3 eV, cujas energias não permitem uma conclusão sobre como está configurado na estrutura do material, mas reforçam a presença do dopante metálico e da presença do cloro, indicada por EDS.

A determinação das proporções das espécies químicas que compõe o filme de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, foi realizada pela análise das áreas dos picos apresentados nos diagramas de perda de energia obtidos por XPS. Os resultados serão apresentados na tabela 13.

A análise da composição das amostras Ni25U12 e Ni25_1 também foi realizada por EDS (Figura 41). Como aconteceu para as medidas de XPS, os espectros de EDS das amostras representativas de SnO₂:Ni apresentam grande semelhança. Além das espécies químicas que compõem o filme, há a presença de elementos que constituem o substrato de vidro. As proporções de composição das amostras representativas, obtidas via EDS, são apresentadas na tabela 13.

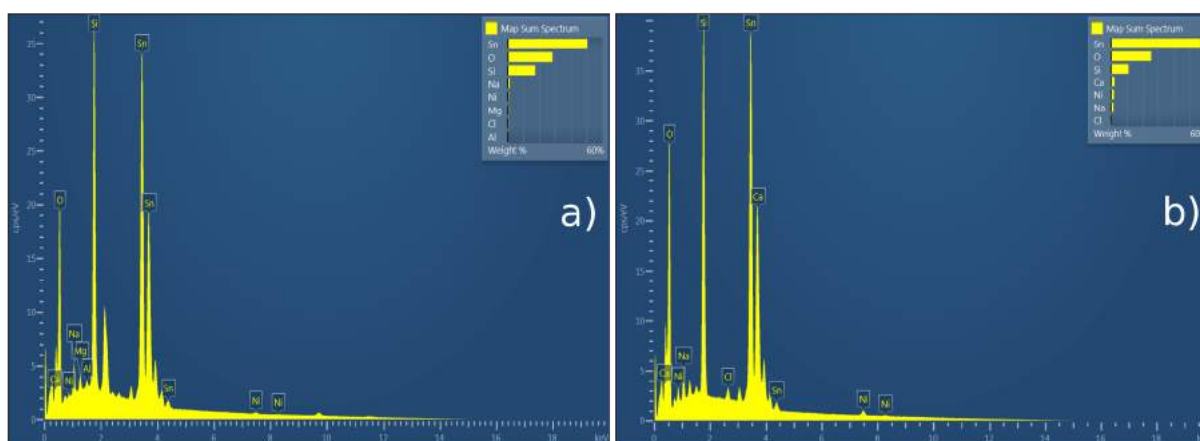


Figura 41 – Espectro de EDS: a) Ni25U12; b) Ni25_1.

Como visto para a amostra P2R (tabela 5), a determinação da composição para cada amostra reflete as especificidades das técnicas, ou seja, a EDS coletando informação do filme mas também do substrato de vidro, resultando na presença de elementos como Sn e Ca, que compõem alguns dos óxidos presentes no substrato e a XPS, que coleta informações das camadas mais superficiais do filme, mas quantifica a contaminação de carbono aderido na superfície. Para as medidas relacionadas com a amostra Ni25U12, os resultados obtidos pelas duas técnicas se mostraram distintos. A relação [O]/[Sn] ficou próxima do ideal para o SnO₂ para a medida XPS, com 1,94 e indicou a produção de SnO na medida de EDS, com 1,07. No caso da medida de EDS, faz-se necessário ponderar a imprecisão em relação à quantificação de elementos com $Z < 9$ (como discutido na seção 3.1.2), mas o valor distante do esperado, deficiência de O na estrutura. Em relação à dopagem, as proporções de Ni em relação ao Sn também se mostraram bem distintas, com 15,3 para XPS e 2,43 para EDS, indicando um possível acúmulo de Ni ou subprodutos de Ni nas regiões mais superficiais do filme. Uma possível explicação seria a adesão de partículas de NiCl₂.6H₂O, que não sofreram a reação de pirólise e permaneceriam suspensas na atmosfera, durante o resfriamento da amostra dentro da bancada de deposição. Para a amostra Ni25_1, resultados mais coesos: a relação [O]/[Sn] ficou 1,47 (XPS) e 1,31 (EDS), cuja distância do valor ideal seria um indicio da presença de vacâncias de O; e a proporção de Ni em relação ao Sn ficando em 5,50 (XPS) e 6,11 (EDS) o que indica uma distribuição regular de Ni ao longo da profundidade do filme.

Tabela 14 – Valores das concentrações atômicas (%at.) das espécies químicas, obtidas via XPS e EDS, para as amostras de SnO₂:Ni.

Elemento Químico	Ni25U12		Ni25_1	
	XPS	EDS	XPS	EDS
O	39,27	60,49	45,60	60,07
Sn	17,08	14,45	29,2	18,28
Ni	3,10	0,36	1,70	1,19
Cl	0,53	0,53	-	0,48
C	40,02	-	23,4	-
Si	-	21,05	-	15,28
Na	-	1,89	-	2,59
Mg	-	0,80	-	-
Al	-	0,43	-	-
Ca	-	-	-	2,09
[O]/[Sn]	1,94	1,14	1,47	1,37
$\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]}$	15,3	2,43	5,50	6,11

Para a determinação da relação [O]/[Sn], a partir das medidas realizadas pelas duas técnicas, a concentração de Ni foi somada à concentração de Sn, partindo do princípio que a dopagem foi considerada como substitucional. No caso específico da medida de EDS, foram descontadas as contribuições de O dos óxidos que compõem o substrato, que foram estimadas a partir dos metais que caracterizam esses óxidos.

5.1.3 Morfologia

A morfologia das amostras de SnO₂:Ni foi avaliada a partir de imagens de MEV (figura 42). Para uma visão geral da morfologia, imagens com magnificação de 1000x foram apresentadas. Os detalhes da superfície são mostrados em imagens com 20000x de magnificação. A figura 42-a mostra que na amostra Ni25U12 há uma grande quantidade de partículas dispostas na superfície aparentando ser aglomerados de SnO₂ que ressaem do plano do filme. Como abordado na seção 3.1, a presença dessas estruturas está associada à chegada do precipitado da solução na superfície, devido a uma deposição com temperatura abaixo do ideal. A imagem magnificada 20000x (figura 42-b) referenda essa observação, mostrando que essas estruturas são aglomerados sobressalentes com granulidade semelhante à encontrada na superfície do filme. Para além das estruturas ressaltadas, o filme apresenta um perfil poliédrico semelhante ao encontrado na amostra sem dopagem (figura 25-b), mas com grãos menores. Essa redução do tamanho de grão com a dopagem foi observada em nanopátulas de SnO₂ por Aragon *et al.* (ARAGÓN *et al.*, 2010), no

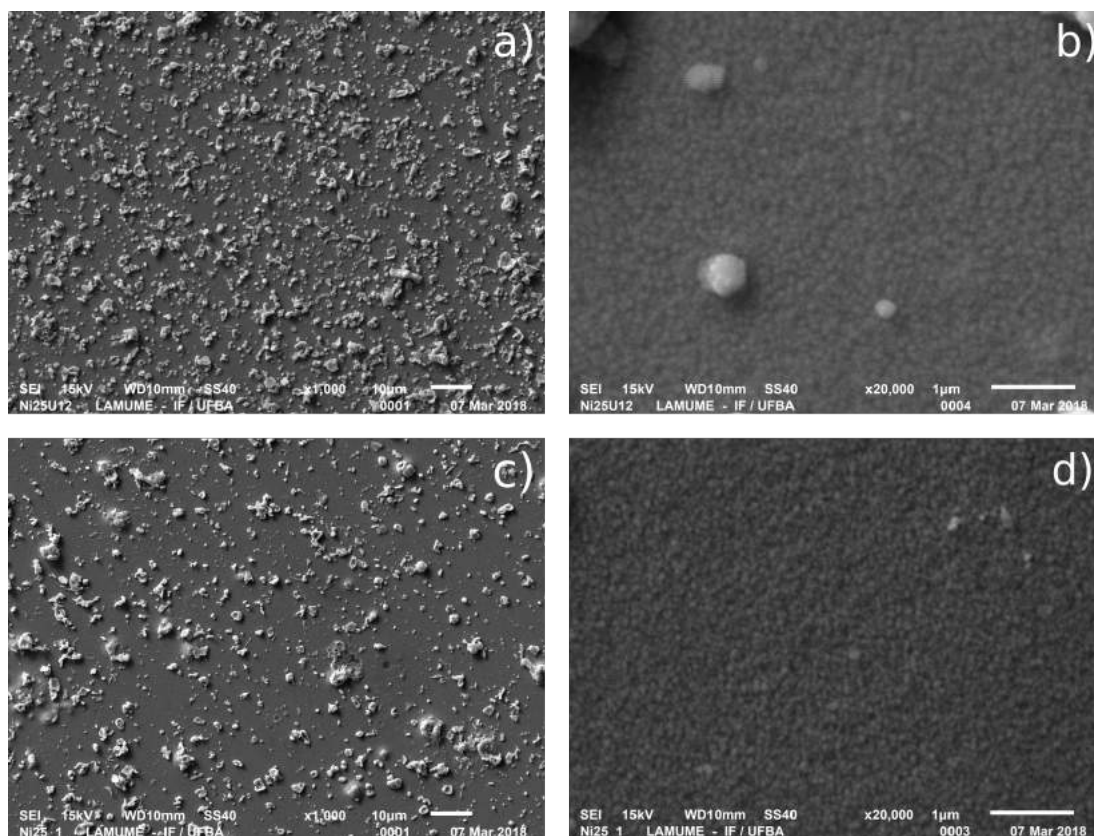


Figura 42 – Imagens de MEV para amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$: a) Ni25U12 (magnificação de 1000x); b) Ni25U12 (magnificação de 20000x); c) Ni25_1 (magnificação de 1000x); b) Ni25_1 (magnificação de 20000x).

entanto Korotcenkov, Brinzari e Boris (KOROTCENKOV; BRINZARI; BORIS, 2008) relatam que não houve alteração significativa do tamanho do grão com a dopagem para suas amostras que foram produzidos por pirólise de spray. Em relação à amostra Ni25_1, a imagem magnificada 1000x (figura 25-c) apresenta um perfil mais limpo quando comparado com a Ni25U12, no entanto as estruturas são tipicamente maiores e há a presença de material espalhado no entorno de algumas dessas estruturas, indicando a possível chegada de gotas na superfície. Como não há a formação de anéis com bordas em relevo, acredita-se que as gotas que chegaram à superfície estavam na iminência da forma precipitada. Uma deposição abaixo da temperatura ideal, como aconteceu para a amostra Ni25U12, causa este tipo de efeito. O perfil poliédrico da amostra Ni25_1 tem as mesmas características encontradas para a amostra Ni25U2, apesar da diferença de concentração na dopagem. Essa independência da morfologia com a concentração do dopante corrobora com as observações de Korotcenkov, Brinzari e Boris (KOROTCENKOV; BRINZARI; BORIS, 2008).

Para avaliar a composição das estruturas que ressaem o plano dos filmes foram construídos mapas a partir das medidas de EDS, cujos resultados são mostrados nas Figuras 43 e 44.

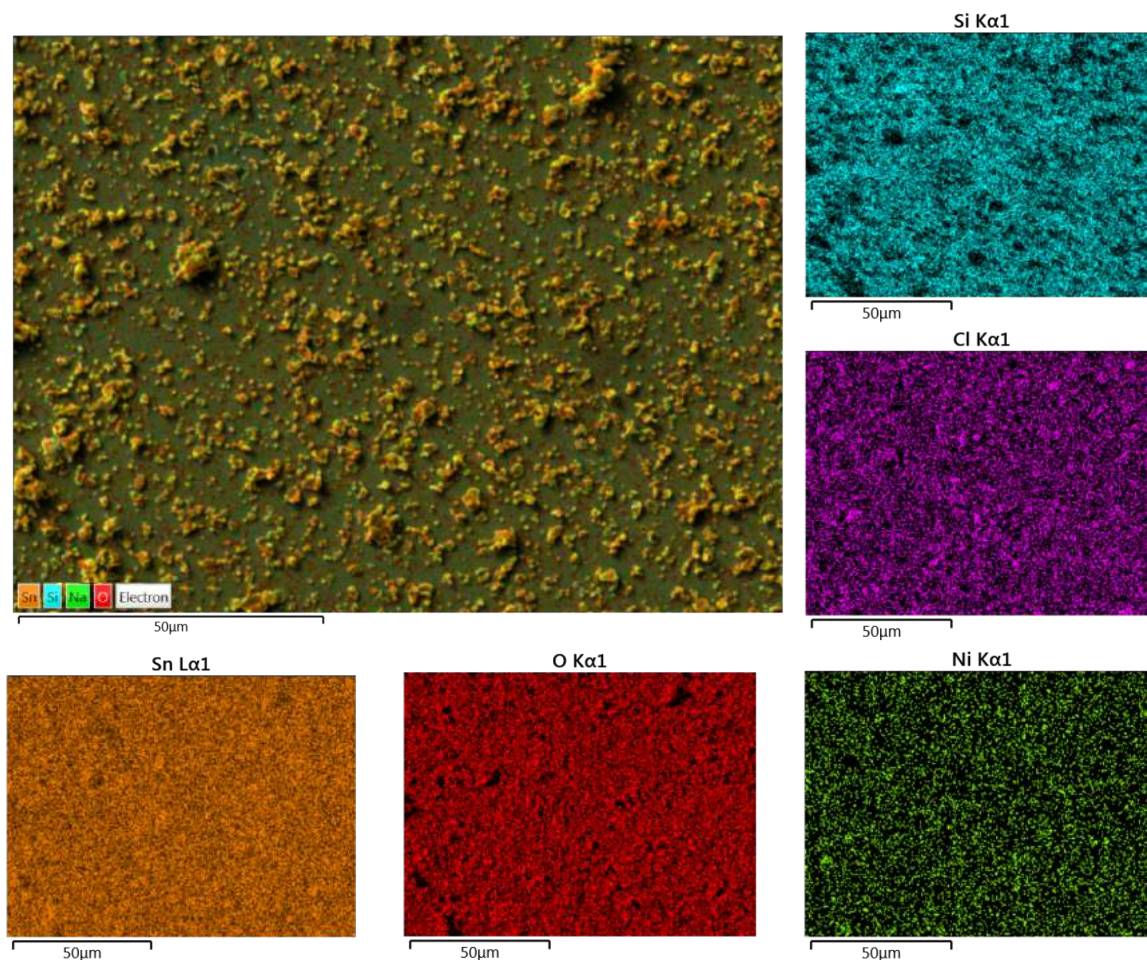


Figura 43 – Mapas de EDS com os principais constituintes da amostra Ni25U12.

Para amostra Ni25U12 (figura 43), os mapas indicam que as estruturas sobre o plano do filme têm, tipicamente, a mesma composição do filme, considerando que não há variações significativas na distribuição do Sn, O e Ni. As zonas escuras no mapa do Si indicam que as estruturas têm espessura considerável, pois nessas regiões a penetração do feixe de raios X é menor. Em relação Cl, nota-se a presença de acúmulos de material em pontos específicos do filme. Comparando com o mapa completo, pode-se perceber que eles coincidem com algumas das estruturas saltadas do plano, que podem estar associados a pequenos cristaltos de SnCl_4 que não regiram durante a deposição.

O mapa da distribuição de Sn para a amostra Ni25_1 indica um acúmulo desta espécie química nas regiões onde houve um aparente espalhamento de material. O acúmulo de Sn nessas regiões estão relacionados com a chegada de gotas da solução precursora à superfície do filme, como se suspeitava na análise da figura 42-c. Um perfil de distribuição semelhante é notado para o mapa de Ca, levantando a suspeita de uma possível identificação errônea desse elemento, considerando que as linhas $L\alpha$ do Sn e a $K\alpha$ do Ca são próximas. As demais estruturas sobre a superfície do filme recebem contribuições do Sn, O e, em alguns casos, do Ni, indicando a formação de cristaltos de SnO_2 na fase do precipitado.

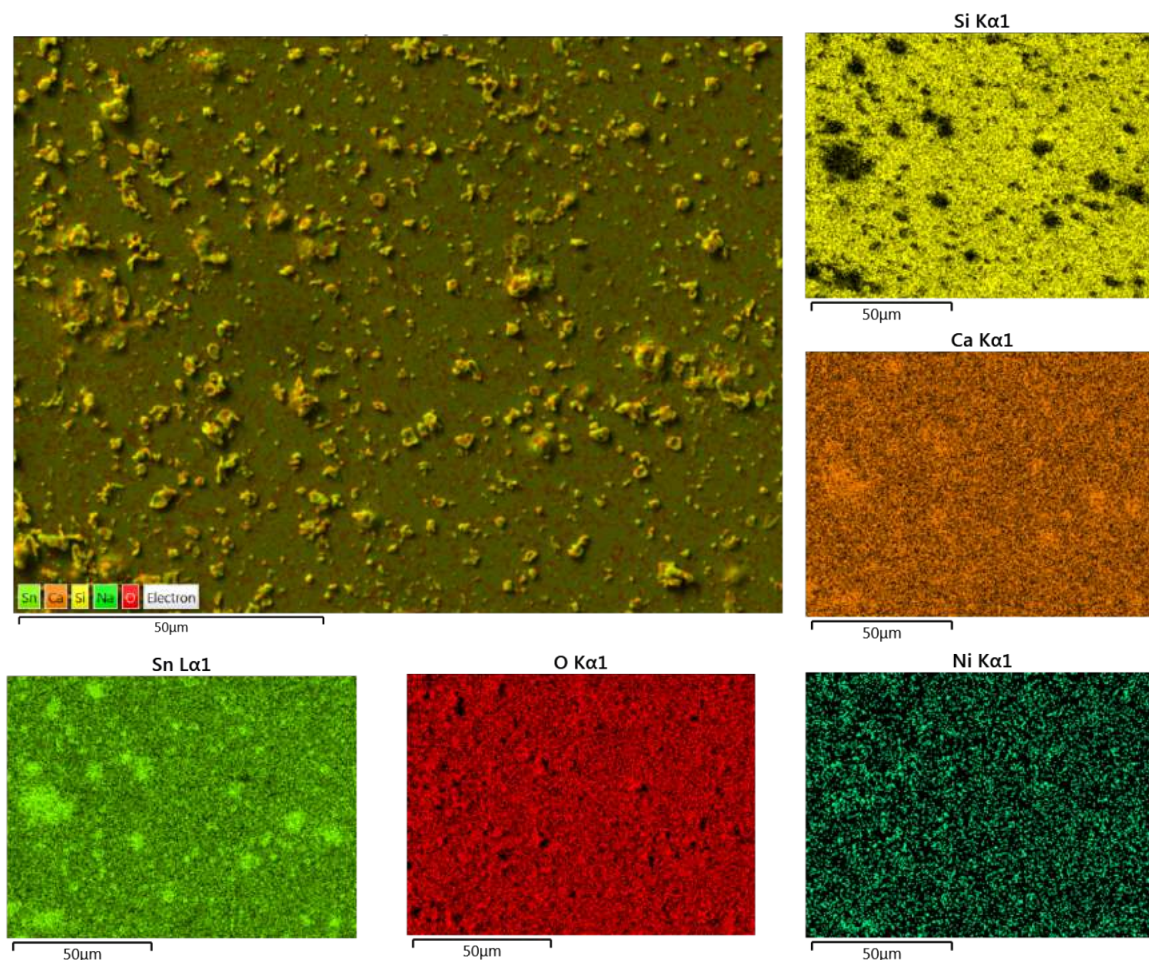


Figura 44 – Mapas de EDS com os principais constituintes da amostra Ni25_1

Outro parâmetro morfológico importante para as análises das propriedades ópticas e magnéticas do filme é a espessura. Para a determinação da espessura das amostras representativas de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ foram feitas imagens de MEV do perfil lateral das amostras em regiões onde essas foram cortadas, evitando, assim quaisquer efeitos de borda oriundos da deposição. As medidas de espessura das amostras Ni25U12 e Ni25_1 são mostradas na figura 45.

A vista de perfil da amostra Ni25U12 (figura 45-a) mostra melhor as estruturas que sobressaem o plano do filme. As dimensões dessas estruturas chegam a ser compatíveis com a espessura do filme. A região mais escura na figura é referente ao substrato de vidro. Neste caso, a espessura estimada para a amostra Ni25U12 ficou $\simeq 360$ nm. Para a amostra Ni25_1 (figura 45-b), a imagem também mostra as irregularidades do filme e indica uma espessura $\simeq 250$ nm. Apesar de depositadas em condições equivalentes, a diferença na composição das soluções precursoras das duas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ pode ter interferido na dinâmica de deposição, resultando em filmes com espessuras distintas.

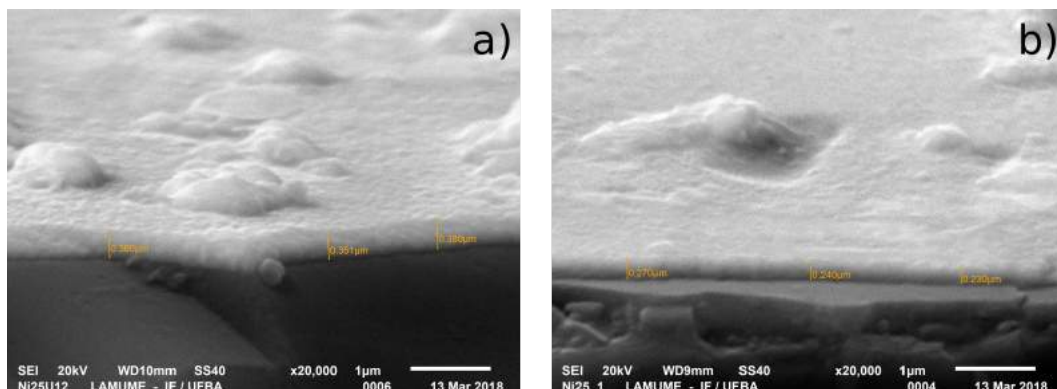


Figura 45 – Espessuras das amostras de SnO₂:Ni determinadas por MEV: a) Ni25U12; b) Ni25_1.

5.1.4 Estrutura cristalina

A avaliação da composição cristalina das mostras de SnO₂:Ni, realizada através das medidas de DRX, pode ser vista na figura 46. Neste caso, o resultados obtidos para as amostras Ni25U12 e Ni25_1, são contrastados com os difratogramas para a amostra P2R e da cassiterita, que foi retirado de um banco de dados cristalográficos ([RRUFF™ Project, 2016](#)). O contraste das curvas revela que todos os picos encontrados para as amostras Ni25U12 (figura 46-b) e Ni25_1 (figura 46-a) são compatíveis com picos da

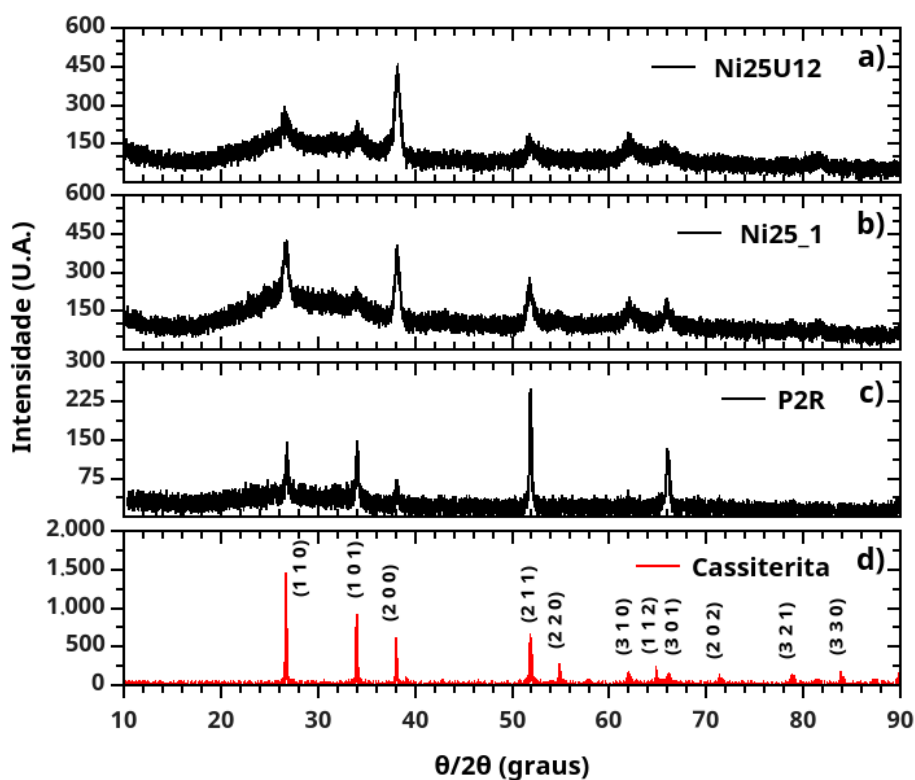


Figura 46 – Difratogramas de raios X: a) Ni25U12 ; b) Ni25_1; c) P2R; d) Cassiterita ([RRUFF™ Project, 2016](#)).

cassiterita, confirmando que as amostras são compostas por SnO_2 . As amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ compartilham de difratogramas bem semelhantes, onde a diferença está maior intensidade dos picos referentes aos planos cristalográficos (1 1 0) e (2 1 1) na amostra Ni25_1, indicando um perfil policristalino mais distribuído. Por serem menos espessas, quando comparadas com a mostra P2R, a amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ apresentaram difratogramas com uma contribuição mais intensa do substrato de vidro, que é o relevo localizado entre 15 e 40°. Ainda na comparação com a amostra P2R, verifica-se uma mudança na textura, cujo com o pico mais intenso migrou do plano cristalográfico (2 1 1) para o (2 0 0). Esse resultado corrobora com as observações de Fantini e Torriani (FANTINI; TORRIANI, 1986), que indicaram uma alteração de textura equivalente em função da dopagem para amostras de SnO_2 , e de Hong *et al.* (HONG *et al.*, 2005), que obteve um dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ com pico principal no plano cristalográfico (2 0 0).

A partir dos difratogramas foi possível determinar o tamanho do cristalito para os diversos planos cristalográficos das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, cujos resultados são apresentados na tabela 15.

Tabela 15 – Tamanho do cristalito (\varnothing) para diferentes planos cristalográficos identificados nas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

Planos cristalográficos	(1 1 0)	(1 0 1)	(2 0 0)	(2 1 1)	(3 1 0)	(3 0 1)
\varnothing (nm)						
Ni25U12	11	11	18	15	12	22
Ni25_1	15	11	21	23	22	28

A diminuição do tamanho do cristalito, notada pela comparação das imagens de MEV, foi confirmada pelo resultado de DRX. Para o pico mais intenso, o tamanho do cristalito ficou em 18 nm (Ni25U12) e 21 nm (Ni25_1) contra 38 nm (P2R) (tabela 6). Além disso, variação significativa do tamanho do cristalito para os diversos planos cristalográficos, observada na amostra P2R, foi encontrada nas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, indicando que a dispersão no tamanho do cristalito pode ser uma característica da metodologia aplicada neste trabalho para depositar as amostras.

A perspectiva de fazer uma análise mais completa da estrutura cristalina, de rede e defeitos nas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, através da espectroscopia Raman, foi frustrada. As medidas para essas amostras indicaram apenas a contribuição do substrato de vidro, ou seja, um largo pico por volta de 560 cm^{-1} , mesmo para medidas com a ocular em 100x. A menor espessura, combinada com a baixa cristalinidade, representada pelos picos de DRX largos e pouco intensos, podem ser as causas desse resultado adverso.

5.1.5 Características elétricas

As características elétricas das amostras de SnO₂:Ni, foram avaliadas através do métodos de 4 pontas e "hot probe", cujos resultados podem ser vistos na tabela 16.

Tabela 16 – Características elétricas da amostras de SnO₂:Ni.

Amostra	R _s (Ω/□)	ρ (Ωcm)	Tipo de portador
Ni25U12	46	6,2 x 10 ⁻³	n
Ni25_1	120	10,9 x 10 ⁻³	n

As resistividades das amostras de SnO₂:Ni foram menores, quando comparadas com resultado da amostra P2R (tabela 8), mas ainda dentro da faixa entre $\sim 10^{-2}$ e $\sim 10^{-3}$ Ωcm indicada Patil *et al* (PATIL *et al.*, 2003). Esse comportamento é encontrado para diversos tipos de dopantes: SnO₂:As (VISHWAKARMA; UPADHYAY; PRASAD, 1989); SnO₂:Co (GOPINADHAN *et al.*, 2006); SnO₂:F (FANTINI; TORRIANI, 1986); SnO₂:Zn (CHO *et al.*, 2017). No entanto, a influência da concentração do dopante no semiconductor não tem um comportamento típico, ou seja, para alguns casos há um aumento de resistividade e para outros uma diminuição. Como há uma comprovada influência da concentração de Cl na resistividade dos filmes de SnO₂ (DAVID *et al.*, 2014); (FANTINI; TORRIANI, 1986), o fato da amostra Ni25U12 apresentar uma maior concentração (tabela 22) pode justificar a menor resistividade encontrada. Além disso, a configuração de semiconductor do tipo n, como encontrado para a amostra P2R, não foi alterada para as amostras de SnO₂:Ni.

5.1.6 Estrutura eletrônica na região de valência

A avaliação da estrutura eletrônica, em específico, na região de valência dos filmes pode revelar as características específicas da sua composição. Neste caso, a figura 47 apresenta a comparação de recortes dos digramas de perda de energia das amostras de SnO₂:Ni com a o digrama da amostra sem dopagem, com detalhe para a banda de valência das amostras.

Como pode ser observado na figura 47-a, os perfis dos espectros são bem semelhantes. Nota-se um deslocamento entre as curvas de $\simeq 0,4$ eV, associado às variações da função trabalho dos materiais causadas pelas diferenças de composição. Os diagramas apresentaram pico mais intenso associada aos elétrons 4d do Sn localizados entre 25 e 26 eV, relevo entre 17 e 24 eV associado ao O 2s e configuração eletrônica da banda de valência entre 2 e 12 eV. A diferença entre o pico mais intenso da BV e o pico Sn 4d ficou em 21,1 e 21,5 eV para as amostras Ni25U12 e Ni25_1, respectivamente, o que se mostrou compatível para o um filme de Sn SnO₂. Fazendo um alinhamento em energia e intensidade das bandas de valência das amostras de SnO₂:Ni com a amostra não dopada (figura 47-a), as semelhanças

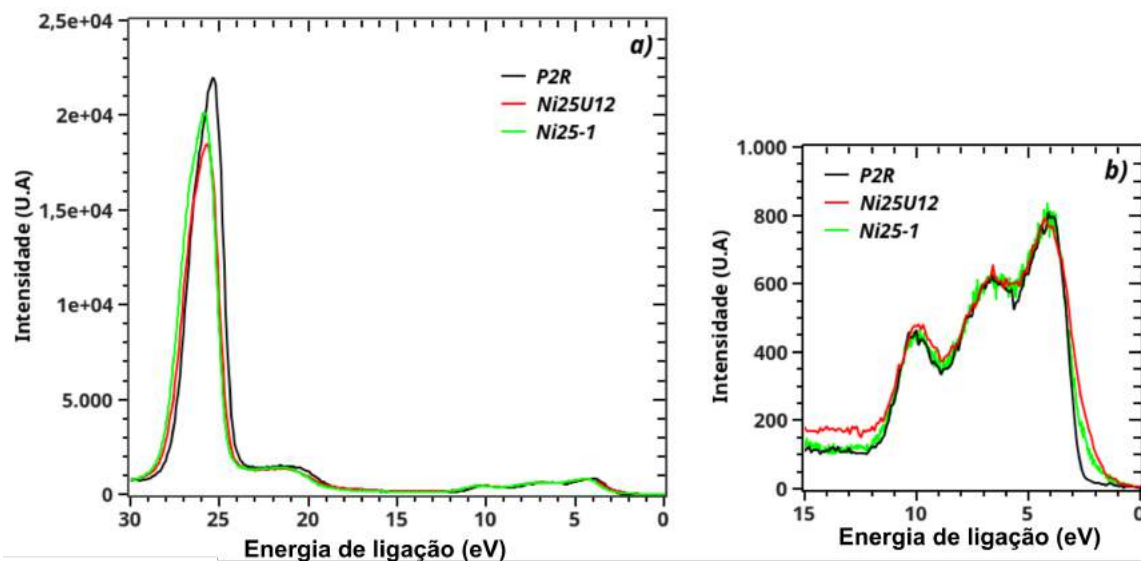


Figura 47 – Comparação dos diagramas de perda de energia para as amostras P2R, Ni25U12 e Ni25_1: a) Recorte para energias até 30 eV; b) Banda de valência.

continuam. No entanto, as diferenças na região do topo de valência (entre 1 e 3 eV) indicam a presença de contribuições dos dopante Ni, detectado por XPS, considerando que os estados associados a estes elementos concentram-se nessa região (BITTENCOURT, 2013).

5.1.7 Medidas Ópticas

A propriedades ópticas das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, foram determinadas a partir das medidas de reflexão e transmissão na região UV-VIS das amostras representativas (figura 48-a). O resultado dessas medidas revelou um perfil semelhante do encontrado para a amostra de SnO_2 sem dopagem (figura 30), com uma subida brusca nas curvas de transmissão por volta de $0,3 \mu\text{m}$ e um padrão oscilante para o restante do espectro medido. O análogo acontece para a curva de reflexão. Nestas medidas, observa-se que curvas se mostraram ruidosas em algumas regiões do espectro por conta da baixa eficiência das redes de difração nessas regiões da medida. As transmissões ficaram em torno de de 50% para a amostra Ni25_1 e 40% para a amostra Ni25U12, cujos resultados se mostraram menores que os 75% obtido para a amostra P2R, mesmo com as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ apresentando menores espessuras. Essa redução da transmissão em função da presença de dopantes se mostra coerente com o encontrado por Vidhya, Balasundaram e Chandramohan (VIDHYA; BALASUNDARAM; CHANDRAMOHAN, 2016), Mihaiu *et al* (MIHAIU *et al.*, 2012), Gopinadhan *et al* (GOPINADHAN *et al.*, 2006) e Sayed *et al* (SAYED *et al.*, 2016). No entanto, quando comparadas as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, a transmissão menor, obtida para o a amostra Ni25_1 (que tem maior concentração de Ni), está associada à maior espessura do filme (figura 45).

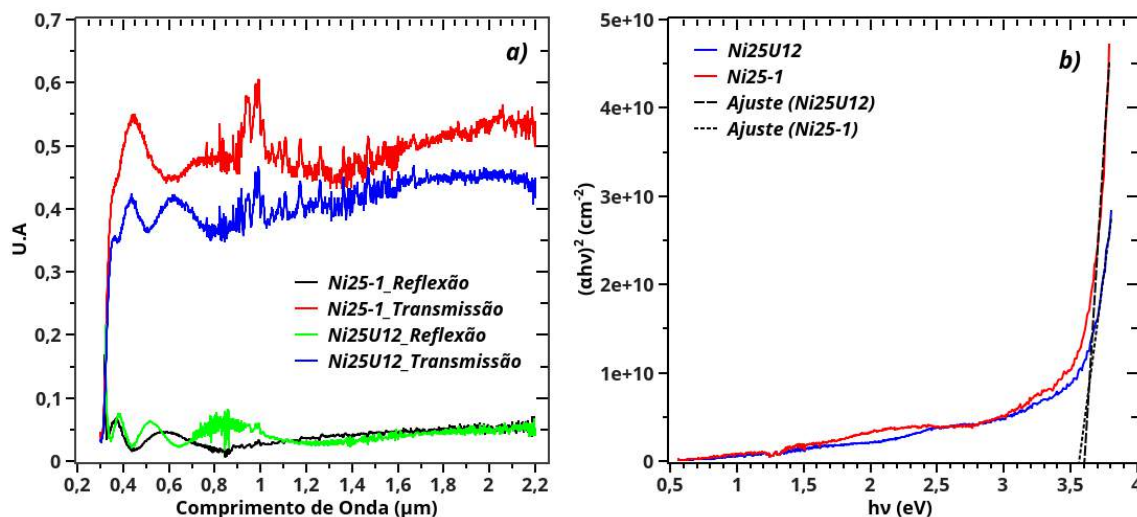


Figura 48 – Propriedades ópticas das amostras de SnO₂:Ni: a) Curvas de reflexão e transmissão; b) Determinação do gap a partir da absorção do filme.

As energias de gap para as amostras de SnO₂:Ni: 3,60 eV (Ni25_1) e 3,56 eV (Ni25U12), obtidas a partir da extrapolação da parte reta da curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (figura 48-b), têm grande concordância com o valor típico do gap para o SnO₂ (3,60 eV), da mesma forma que aconteceu para a amostra P2R (3,62 eV). A redução do gap com a presença de Ni como dopante do SnO₂, é relatada na literatura (PASCARIU et al., 2016); (KUPPAN et al., 2014); (SHARMA et al., 2011). Neste caso, a presença de níveis doadores na região da banda de valência do semicondutor, que estão associados ao dopante, é apontada como a causa desta redução.

5.1.8 Magnetismo

Para avaliação das propriedades magnéticas das amostras de SnO₂:Ni, foram construídas curvas de magnetização em função do campo aplicado para as temperaturas de 10K e 300K (figura 49). No caso específico das medidas a 300K (figura 49-a), como feito para a amostra sem dopagem, a componente diamagnética foi retirada da curva, para melhor visualização dos outros efeitos magnéticos. Para uma melhor compreensão das características magnéticas do filme, alguns parâmetros relevantes das curvas de histerese das amostras de SnO₂:Ni foram compilados na tabela 17.

Analisando o resultado das medidas a 300K (figura 49), observa-se que as amostras chegam ao regime de saturação para campos aplicados abaixo de 20 kOe. Quando comparadas com o resultado obtido para a amostra P2R (figura 31), as curvas das amostras de SnO₂:Ni apresentaram magnetizações superiores, indicando que há a influência do Ni na magnetização. Outra observação nessa comparação é que tanto as coercividades que ficaram em 60 Oe e 89 Oe, quanto a proporção da magnetização de remanência em relação

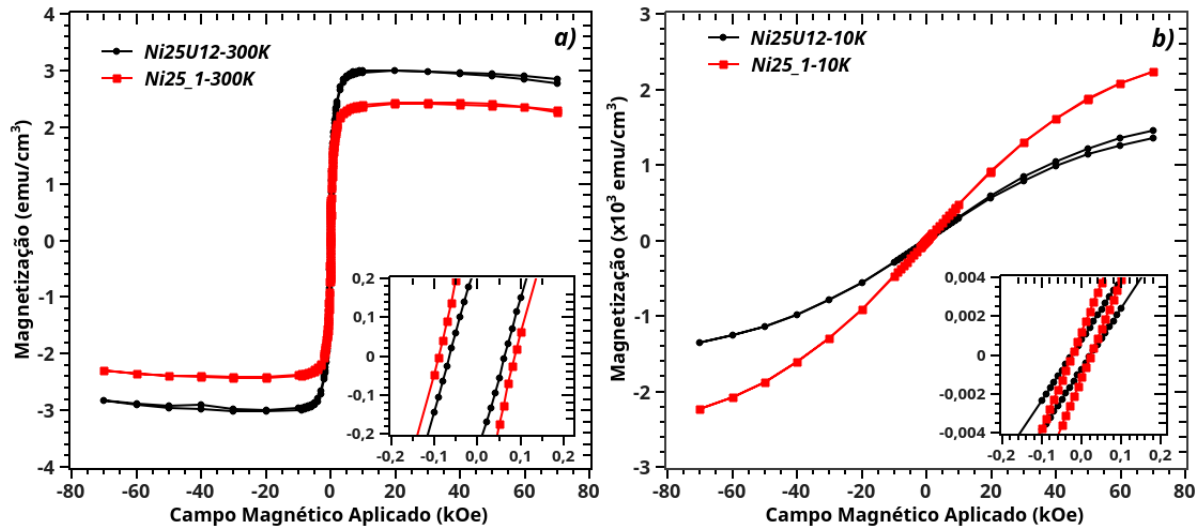


Figura 49 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$: a) temperatura 300 K; b) temperatura 10 K.

à magnetização de saturação que ficaram em $\sim 9\%$ e $\sim 18\%$, para as amostras Ni25U12 e Ni25_1, respectivamente, foram reduzidas em relação à amostra sem dopagem (tabela 9). Neste caso, permanece a indicação de um comportamento ferromagnético fraco, tendendo para o paramagnetismo. Na comparação entre as duas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, observa-se que a Ni25U12 obteve uma redução mais acentuada dos parâmetros supracitados, reforçando a sugestão de um comportamento paramagnético. Em relação às magnetizações de saturação, observa-se que os valores de $2,98 \text{ emu/cm}^3$ (Ni25U12) e $2,41 \text{ emu/cm}^3$ (Ni25_1) se revelaram muito mais altos em relação aos encontrados na literatura que, no geral assumiram valores $\sim 10^{-3}$ e $\sim 10^{-4} \text{ emu/cm}^3$ para nanopartículas de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ (PASCARIU et al., 2016); (ARAGÓN et al., 2010); (KUPPAN et al., 2014). O resultado mais próximo foi o de Dwivedi et al (DWIVEDI et al., 2015), cuja magnetização $\sim 10^{-1} \text{ emu/cm}^3$ está associada a um comportamento paramagnético de suas nanopartículas de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$. Essas magnetizações mais elevadas para as amostras dopadas, quando comparadas com a literatura, junto com o fato de que a amostra sem dopagem metálica também apresentou magnetismo, podem

Tabela 17 – Características das curvas de histerese para as medidas magnéticas em função do campo aplicado realizadas na amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

Amostra	Temperatura (K)	H_c (Oe)	M_R (emu/cm^3)	M_S (emu/cm^3)
Ni25U12	300	60	$2,60 \times 10^{-1}$	2,98
	10	22	$7,25 \times 10^{-1}$	$1,35 \times 10^3$
Ni25_1	300	89	$4,29 \times 10^{-1}$	2,41
	10	22	1,21	$2,23 \times 10^3$

indicar que o magnetismo nas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ não se deve apenas à presença do dopante, onde os mecanismos que induziram as propriedades magnéticas na amostra sem dopagem, como as vacâncias de oxigênio, também podem estar presentes, contribuindo para o resultado global.

O resultado das medidas a 10K (figura 49-b) ratifica a forte dependência das propriedades magnéticas com a temperatura para as amostras produzidas neste trabalho. Como aconteceu para a amostra P2R (figura 31-b), houve significativa redução da coercividade, e da proporção da magnetização de remanência em relação à magnetização de saturação, deixando o comportamento da magnetização em função do campo aplicado mais compatível com um comportamento paramagnético. As magnetizações de saturação para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, neste caso, também foram maiores que o encontrado na amostra sem dopagem (figura 31-b), onde é possível constatar que a amostra Ni25_1, cuja concentração de Ni é maior, apresentou maior magnetização de saturação (tabela 17).

Na tentativa de elucidar o comportamento magnético encontrado nos filmes de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, foram realizadas medidas da magnetização em função da temperatura, para um intervalo entre 10 e 300K, nos modos de resfriamento com campo magnético aplicado (FC) e esfriamento sem campo magnético aplicado (ZFC), com um campo de 300 Oe aplicado. Os resultados são apresentados em termos da susceptibilidade magnética (figura 50).

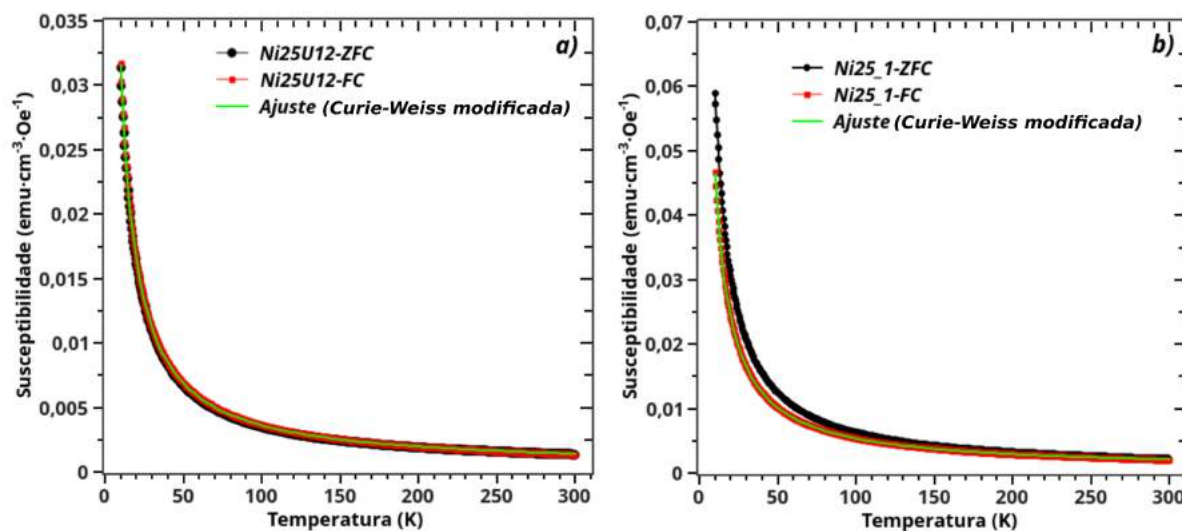


Figura 50 – Susceptibilidade obtida a partir das medidas de magnetização em função da temperatura, realizadas nos modos FC e ZFC para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, junto com um ajuste para uma curva de Curie-Weiss modificada: a) Amostra Ni25U12; b) Amostra Ni25_1.

Nenhuma das medidas em FC ou ZFC das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ apresentou transições que indicassem a presença efetiva de ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético dentro da faixa de temperaturas analisadas. O perfil da susceptibilidade em função

da temperatura é compatível com a lei de Curie-Weiss na região paramagnética. No caso específico da amostra Ni25U12 (figura 50-a), as curvas FC e ZFC se sobrepõem, ratificando o domínio do paramagnetismo da amostra. Por outro lado, há um sensível afastamento entre as curvas FC e ZFC a partir de 140K permanecendo até 10K. A bifurcação das curvas Fc e ZFC indica a presença de metastabilidade magnética (GHOSH; PAUL; RAJ, 2015) ou a forte competição entre ordenamentos ferromagnético e antiferromagnético no óxido semiconductor (VERMA; KOTNALA, 2016). Inclusive, é justamente essa competição entre os ordenamentos a responsável pelo comportamento anômalo das curvas apresentadas na figura 50-b, onde a curva ZFC tem susceptibilidade maior que a curva FC, como relatou Kollu *et al* (KOLLU *et al.*, 2014), que obteve um comportamento análogo em nanocompostos de NiFe₂O₄.

Para aprofundar a análise, as susceptibilidades obtidas no modo FC para amostras de SnO₂:Ni foram ajustadas em função da Lei de Curie-Weiss modificada (VERMA; KOTNALA, 2016); (ARAGÓN *et al.*, 2010),

$$\chi = \chi_o + \frac{C}{T - T_C}, \quad (5.1)$$

onde χ_o é a contribuição não paramagnética na curva, C é a constante de Curie e T_C é a temperatura de Curie-Weiss, cujos resultados obtidos para cada curva, a partir do ajuste sobre as medidas experimentais, são mostrados na tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros encontrados para a curva Lei Curie-Weiss modificada a partir do ajuste das susceptibilidades medida nas amostras de SnO₂:Ni.

Amostra	χ_o (emu·cm ⁻³ ·Oe ⁻¹)	C (emu·K·cm ⁻³ ·Oe ⁻¹)	T_C (K)
Ni25U12	3,01 x 10 ⁻⁴	0,33	-0,67
Ni25_1	4,86 x 10 ⁻⁴	0,48	-0,63

A presença de χ_o não nula (tabela 18) evidencia a presença de contribuições não paramagnética nas amostras, como já indicado nas curvas de magnetização em função do campo aplicado (figura 49). A maior de χ_o , encontrado para a amostra Ni25_1, pode ser um reflexo das contribuições que geraram o comportamento anômalo entre as curvas ZFC e FC. A temperatura de Curie-Weiss bem próxima a zero (sendo $T_C = 0$, paramagneto ideal) corrobora para inferência de um comportamento predominantemente paramagnético, mas com presença pouco relevante de outras contribuições de ordenamento magnético. Como as amostras de SnO₂:Ni obtiveram $T_C < 0$, essas contribuições estão associadas ao antiferromagnetismo (VERMA; KOTNALA, 2016); (GHOSH; PAUL; RAJ, 2015) (PETROVSKÝ; KAPIČKA, 2006).

Apesar dos trabalhos teóricos indicarem um comportamento ferromagnético para o SnO₂:Ni (WANG *et al.*, 2010a); (BITTENCOURT, 2013), com referencias experimentais

(HONG et al., 2005); (KUPPAN et al., 2014); (SHARMA et al., 2011) , a literatura também apresenta trabalhos cuja presença do paramagnetismo é encontrada (XI; PENG; FU, 2014); (ARAGÓN et al., 2010); (DWIVEDI et al., 2015), como aconteceu para as amostras de SnO₂:Ni deste trabalho. A análise dos resultados indicam uma tendência ao ferromagnetismo fraco à temperatura ambiente e um perfil mais paramagnético em baixa temperatura. Tendo em vista que o ajuste indicou uma temperatura de Curie $T_C < 0$, pode-se inferir que a medida que a temperatura vai baixando, a competição ferromagnetismo-antiferromagnetismo, que prevalecia o ferromagnetismo fraco a 300 K, tende a fortalecer o antiferromagnetismo, reduzindo assim, a coercividade e a magnetização de remanência e deixando o perfil mais compatível com o paramagnético. Como o mecanismo que origina o magnetismo (que será discutido na próxima seção) depende das características da amostra, principalmente da dopagem e dos defeitos no semicondutor, observa-se que do ordenamento magnético perpassa pelas características técnica adotada para a produção da amostra e das consequentes peculiaridades que essa eventual técnica pode impelir sobre o semicondutor (ARCHER et al., 2005).

5.1.9 Abordagem Teórica

Como feito para o caso do SnO₂ sem dopagem, foram realizados cálculos via DFT através do pacote VASP, com os cálculos baseados no método PAW e a aproximação GGA com correção de Hubbard, para o SnO₂:Ni. As correções para o Sn e O utilizadas na configuração GGA2, por se mostrarem adequadas com o resultados experimentais, foram mantidas. Em paralelo, considerando que há a finalidade de estudar as propriedades magnéticas do semicondutor dopado, foi introduzida a polarização de spin. Além disso, considerando os problemas das aproximações LSDA na descrição das propriedades magnéticas para óxidos de metais de transição, a correção de Hubbard para o dopante também foi utilizada. Como as amostras de SnO₂:Ni apresentadas neste trabalho têm dopagem em torno de 2,5 e 6,1%, para a abordagem teórica foram construídas super-células 3 x 3 x 2 e 2 x 2 x 2 da célula unitária tetragonal, com a inserção de dopagem substitucional de Ni no Sn: sem vacância de oxigênio e com uma vacância de oxigênio, onde as concentrações de dopante programadas $\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]}$ ficaram em 2,7 e 6,1%. Os resultados dos cálculos realizados para esta configuração, serão exibidos nesta seção.

5.1.9.1 SnO₂:Ni (2,7%)

A primeira configuração para a dopagem com Ni ($\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]} = 2,7\%$) não considera vacâncias de O (configuração Ni3.0). A DOS para esta configuração é mostrada na figura 51, cuja composição dos gráficos mostra a contribuição por spin (up, positivo e down, negativo). Para a construção desta configuração foram usados os seguintes parâmetros $U_{Sn\ d} = 7,7\text{ eV}$, $U_{O\ s} = 7,3\text{ eV}$ e $U_{Ni\ d} = 3,4\text{ eV}$, onde a correção para os estados Ni d foi a

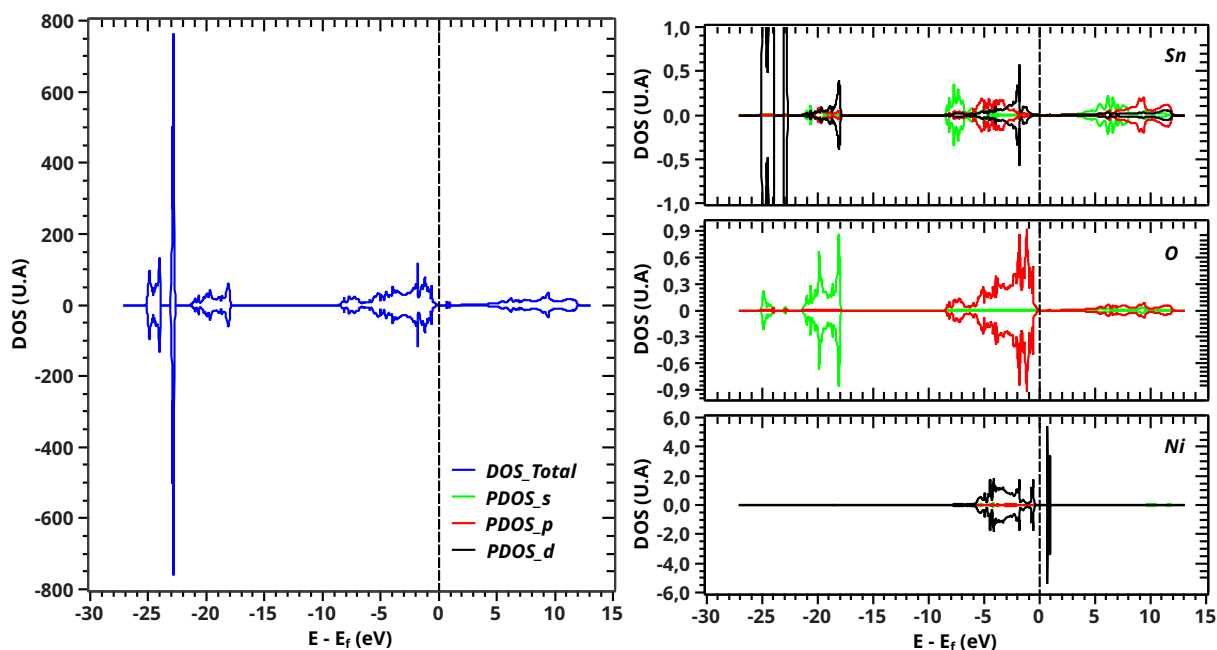


Figura 51 – DOS total e PDOS para o cálculo do $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ com configuração $\text{Ni}3.0$.

mesma utilizada por Bittencourt (BITTENCOURT, 2013) e Wang *et al* (WANG *et al.*, 2010a).

Fazendo uma comparação com os cálculos realizados SnO_2 (figura 34) é possível notar poucas mudanças nas contribuições dos estados do Sn e O (figura 51), ou seja, o pico mais intenso ainda se refere aos elétrons Sn d e, próximo a este, há os estados O s, e a região do topo da BV é prioritariamente composta pelos elétrons O p, com contribuições dos estados s, p e d do Sn. A mudança por conta da dopagem com Ni se concentra a ocupação do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução pelos estados Ni d. Além disso pode-se notar uma sensível descida dos estados Sn d, causada pela interação com os estados Ni d, que agora exerce maior influencia na composição do pico principal da região do topo da BV. A presença dos estados Ni d no fundo da banda de condução reduziu o gap para 0,6 eV, muito abaixo dos 1,8 eV encontrado na configuração GGA2. Como já relatado por Bittencourt e Wang *et al*, para o SnO_2 dopado com Ni e sem a presença de vacâncias de O, não apresenta magnetização. O resultado apresentado na figura 51 está de acordo com isso.

A distribuição da magnetização no material é ilustrada na figura 52. Tendo em vista que esta foi montada em termos da diferença entre as densidades de carga com spin up e spin down, fica evidente a ausência de magnetização efetiva no material.

Em termos de propriedades ópticas, a figura 53 indica a presença de alguns picos de ressonância para energias em torno de 2 eV. Quando comparado com o SnO_2 sem dopagem (figura 37), nota-se que a subida da parte imaginária se inicia mais cedo, ou seja, abaixo

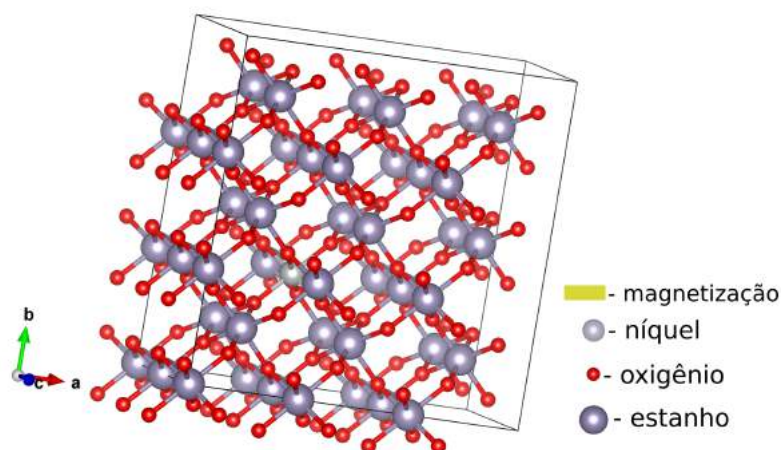


Figura 52 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ com configuração $\text{Ni}_{3.0}$.

de 2 eV e o pico de ressonância mais intenso é encontrado para energias mais altas, em torno de 11 eV. Como a absorção está ligada a parte imaginária da função dielétrica, fica claro o efeito da diminuição do gap na função dielétrica.

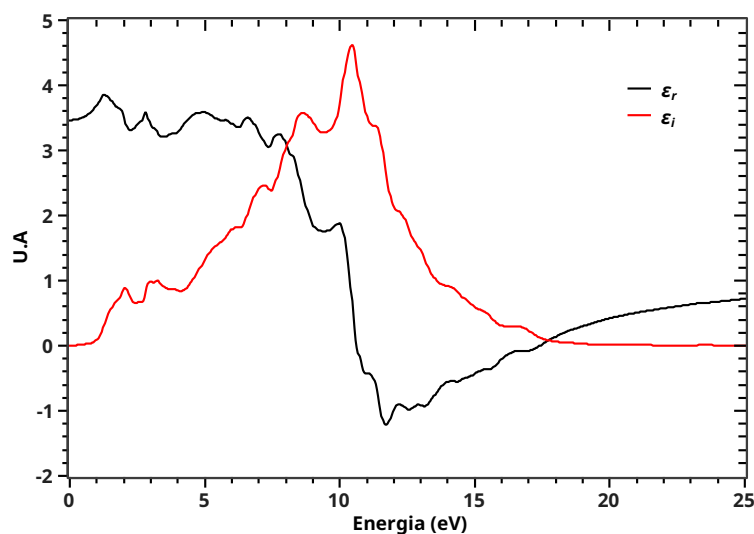


Figura 53 – Função dielétrica calculada para a configuração $\text{Ni}_{3.0}$.

O contraste dos resultados teóricos e experimentais será realizado no fim da seção de cálculos teóricos. Esse formato tem a finalidade de permitir uma melhor visualização das características de cada configuração e como estas se estabelecem em função do resultado experimental.

Como já abordado, a pirólise de spray é uma técnica mais propícia à presença de vacâncias de oxigênio, quando comparada com outras utilizadas para a fabricação de SnO_2 , fato esse, confirmado na deposição das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ apresentadas nesse

trabalho, que apresentaram relação $[O]/[Sn]$ abaixo do ideal. Levando em consideração essas observações, outra configuração foi construída para os cálculos teóricos: dopagem com Ni ($\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]} = 2,7\%$) considerando uma vacância de oxigênio em um sítio ligado ao dopante (configuração Ni3.1). A DOS para esta configuração e mostrada na figura 54.

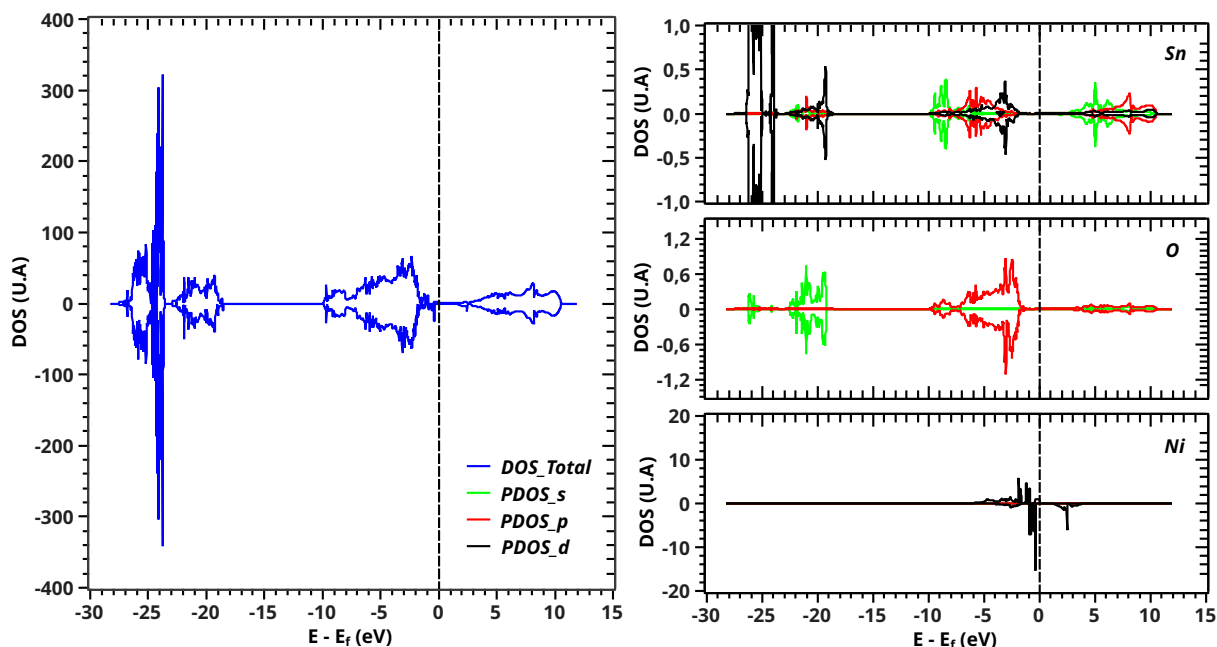


Figura 54 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO_2 : Ni com configuração Ni3.1 (uma vacância de O).

Tomando agora a configuração Ni3.0 como referência, nota-se que o pico associado aos estados Sn d está mais distribuído entre energias circunvizinhas. Além disso há uma mudança na energia de Fermi por conta dos estados Ni d que agora ocupam sozinhos o topo da banda de valência. Apesar do deslocamento dos estados Ni d que ocupam a banda de condução para energias mais altas, a DOS não prevê uma banda proibida entre a banda de valência e a banda de condução, o que seria comportamento de um metal. Apesar disso, só há um crescimento mais significativo da DOS para energias maiores de 1 eV, sendo que este crescimento tá associado a presença dos estados Ni d. Na análise das contribuições parciais da DOS, observam-se diferenças entre as contribuições spin up e spin down, principalmente no Ni e O, indicando a presença de magnetização no óxido semiconductor.

Para avaliar melhor como se estabelece a magnetização do material, as diferenças entre a DOS up e DOS down são mostrada na figura 55. Neste caso pode-se perceber que a presença da vacância de O leva a uma redistribuição na densidade de spin do material. Nota-se que as regiões mais intensas da DOS na região do topo da banda de valência tem maior presença dos estados com spin down. Um fato interessante é notar que os estados Ni d se encontram bastante polarizados na presença da vacância, tendo em vista que a curva da diferença da DOS (figura 55) é praticamente a mesma quando considerado os

estados separados (figura 54), mostrando o caráter determinante da vacância de O nas propriedades magnéticas do $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

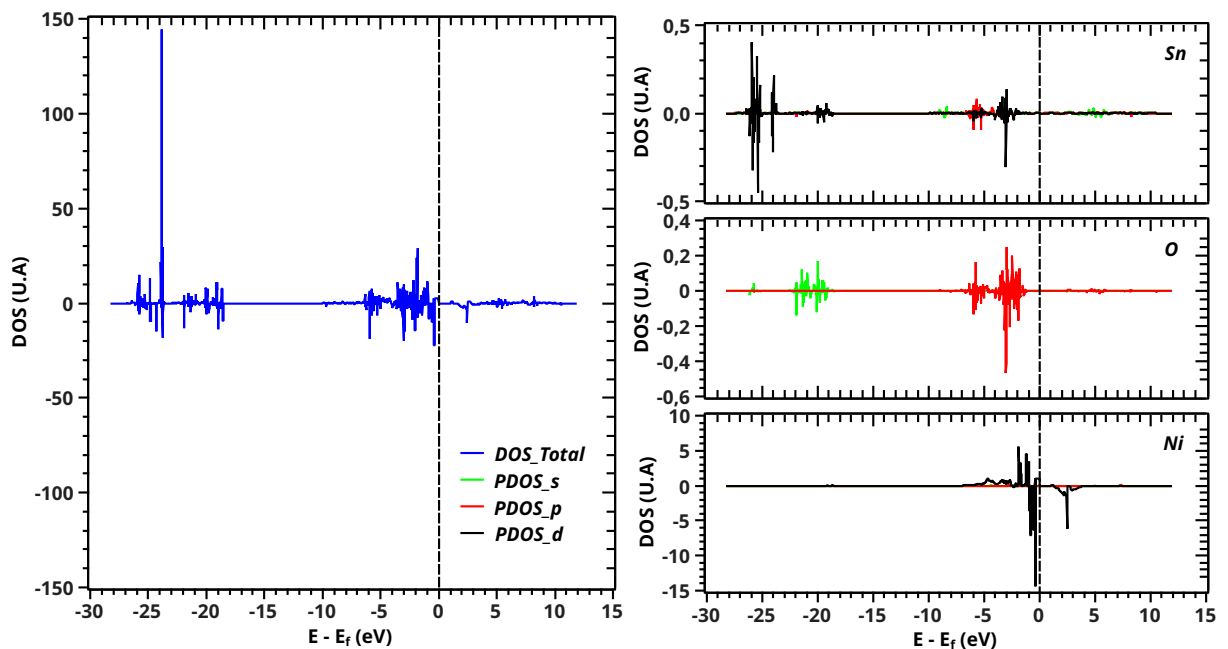


Figura 55 – Diferenças entre DOS up e DOS down na DOS total e PDOS para o cálculo do $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ com uma vacância de O.

Para a distribuição da magnetização no material, (figura 56), observa-se que grande parte da magnetização do material (em amarelo) se concentra nos estados associados ao dopante. Também há uma magnetização evidente nos estados dos oxigênios ligados ao dopante metálico.

As propriedades ópticas obtidas através dos cálculos realizados com a configuração

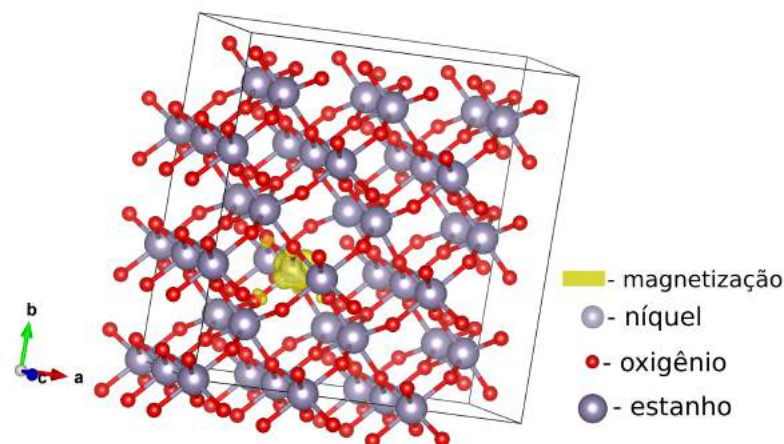


Figura 56 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ com uma vacância de O.

Ni3.1 também foram analisadas. Como pode ser visto na figura 57, há a presença de um pico de ressonância por volta de 1 eV, que não foi notado na parte imaginária da função dielétrica do SnO₂ sem dopagem (figura 37), nem do SnO₂:Ni sem vacâncias (figura 53), que pode estar associados às contribuições próximas à energia de Fermi, principalmente dos estados Ni d, que resultaram na diminuição gap. Sem considerar o primeiro pico de ressonância, observa-se que a função dielétrica tem um perfil semelhante ao encontrado na configuração Ni3.0.

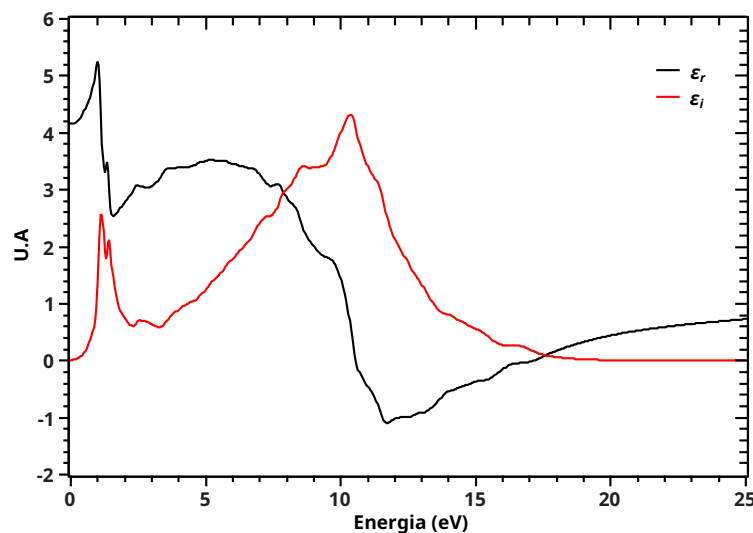


Figura 57 – Função dielétrica calculada para a configuração Ni3.1.

O contraste dos resultados experimentais com os cálculos teóricos começa com a comparação da medida de XPS para baixas energias (entre 30 e -12 eV) da amostra Ni25U12 com as densidades de estado para as duas configurações: Ni3.0 e Ni3.1 (figura 58). Para o realizar o contraste, as medidas XPS foram deslocadas para o eixo negativo de energia e a bandas de valência foram alinhadas. As intensidades das contribuições na BV também foram normalizadas entre si.

Observa-se na figura 58-a que há uma concordância entre os resultados teóricos e experimentais, no que diz respeito a distribuição dos estados no diagrama de energia. Como a presença da vacância de oxigênio (configuração Ni3.1) gerou influência efetiva na região do topo da banda de valência, a comparação entre as DOS e a medida XPS foi vista, em detalhes, para essa região (figura 58-b). Neste caso, há uma queda das curvas por volta de -2 eV, sendo mais suave para a medida XPS e brusca para as DOS nas duas configurações. No entanto, a DOS referente à configuração Ni3.1 apresenta contribuições menos intensas entre -2 e 0 eV, enquanto a configuração Ni3.0 tem contribuições, também menos intensa, apenas por volta de -0,5 eV, que se referem a estados que estariam localizados na banda de condução (não detectáveis por XPS) (figura 51), mas que aparecem nesta localização devido ao alinhamento das curvas. Constata-se, portanto, que a queda suave da curva

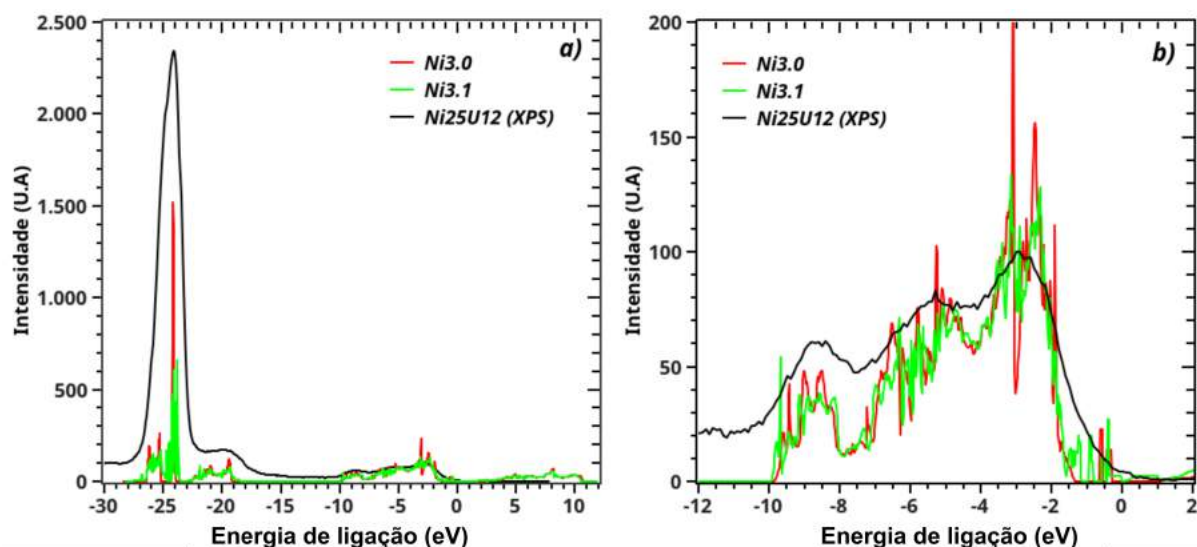


Figura 58 – Comparação entre a medida XPS para a amostra Ni25U12 e a DOS total para as configurações Ni3.0 e Ni3.1: a) faixa de energia entre -30 e 12 eV; b) região da banda de valência.

XPS, que, inclusive, tem uma descida mais "brusca" na amostra sem dopagem (figura 29), se mostra mais compatível com os estados Ni d presentes no topo da banda de valência da configuração Ni3.1. Desta forma, a configuração é mais adequada ao comportamento do filme. Além disso, essa associação corrobora com outros resultados experimentais da amostra Ni25U12, no que diz respeito à presença de vacâncias de oxigênio e à manifestação de propriedades magnéticas.

Como feito para o SnO₂ sem dopagem, a partir das partes real e imaginária da função dielétrica, obtidas via DFT, tratadas em termos da descrição de reflexões em múltiplas camadas, foi possível determinar as curvas de reflexão e transmissão teóricas. O contraste das curvas teóricas com as medidas experimentais de reflexão e transmissão da amostra Ni25U12 são mostrados na figura 59.

Como o gap do material tem influência direta sobre as propriedades ópticas do semicondutor, pode-se observar na figura 59 que há uma incompatibilidade entre o gap associado à medida óptica e o gap obtido pela simulação com DFT. Com a redução da banda proibida para valores inferiores a 0,6 eV, para os cálculos do SnO₂:Ni, observa-se que a subida da reflexão passa a ser tardia, por volta de 0,6 μm na configuração Ni3.0 (figura 59-a) e 1,2 μm na configuração Ni3.1 (figura 59-b), indicando que a descrição obtida por DFT não representa bem as características ópticas do filme dopado. No entanto, faz-se necessário salientar que mesmo com a utilização da Correção de Hubbard nos cálculos, os resultados para o gap obtidos nesse trabalho não se mostraram condizentes com o que foi encontrado na literatura (BITTENCOURT, 2013) (WANG et al., 2010a). Além disso, a metodologia utilizada para a determinação das curvas de reflexão e transmissão, a partir

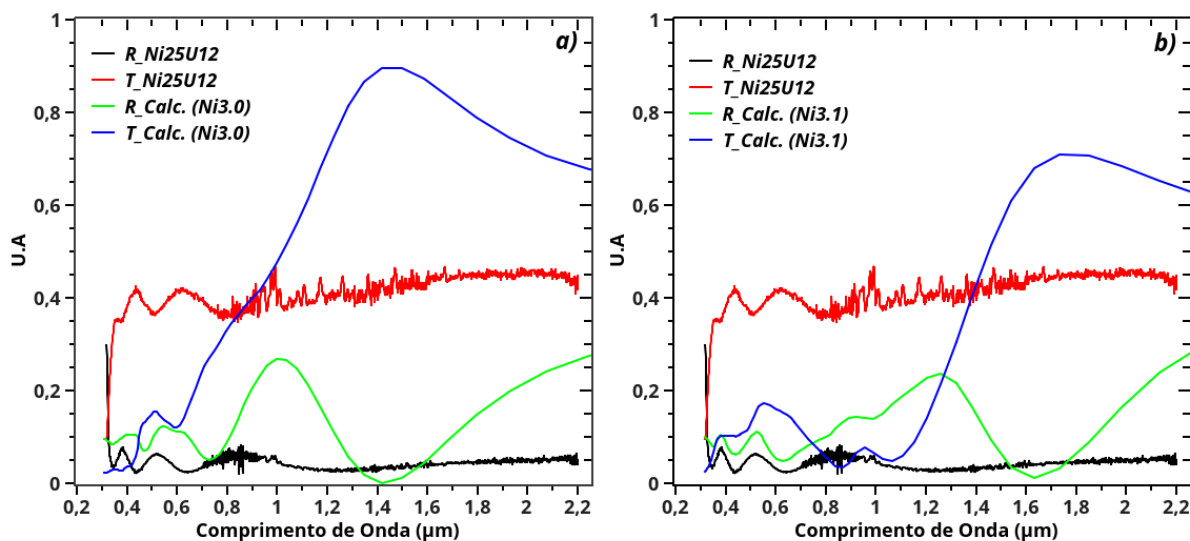


Figura 59 – Comparação das medidas de reflexão e transmissão para a amostra Ni25U12 com as curvas teóricas: a) configuração Ni3.0; b) configuração Ni3.1.

da função dielétrica calculada, por ser um modelo simplificado que não leva em conta algumas características morfológicas, como a rugosidade do filme e variações de espessura, pode ter contribuído para a grande discrepância entre as curvas experimental e do modelo.

5.1.9.2 SnO₂:Ni (6%)

Como a amostra Ni25_1 apresentou uma dopagem de ($\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]} = 6,1\%$), cálculos com concentração equivalente foram realizados, considerando a ausência de vacâncias de O (configuração Ni6.0) e com uma vacância interagindo com o dopante (configuração Ni6.1). Faz-se necessário salientar que os parâmetros dos cálculos são os mesmos utilizados nas configurações Ni3.0 e Ni3.1. A DOS obtida para esta configuração é mostrada na figura 60, cuja composição dos gráficos mostra a contribuição por spin (up, positivo e down, negativo).

A presença de uma concentração maior de dopante na configuração Ni6.0 (figura 60) não gerou mudança relevante na DOS. Neste caso, a distribuição dos estados e o gap de 0,6 eV são os mesmos encontrados na configuração Ni3.0 (figura 80). Pode-se notar uma redução na intensidade das contribuições, mas que está associada ao cálculo ser feito em uma supercélula menor. No caso das contribuições referentes ao Ni, estas contribuições não reduziram como as outras, tendo em vista que há a mesma quantidade de átomos de Ni nas supercélulas das duas configurações. Quanto à ausência de magnetização, já esperada para o SnO₂:Ni sem vacâncias de O (BITTENCOURT, 2013); (WANG et al., 2010a), também há um resultado compatível com o encontrado na configuração Ni3.0.

A distribuição da magnetização no material é ilustrada na figura 61. Tendo em

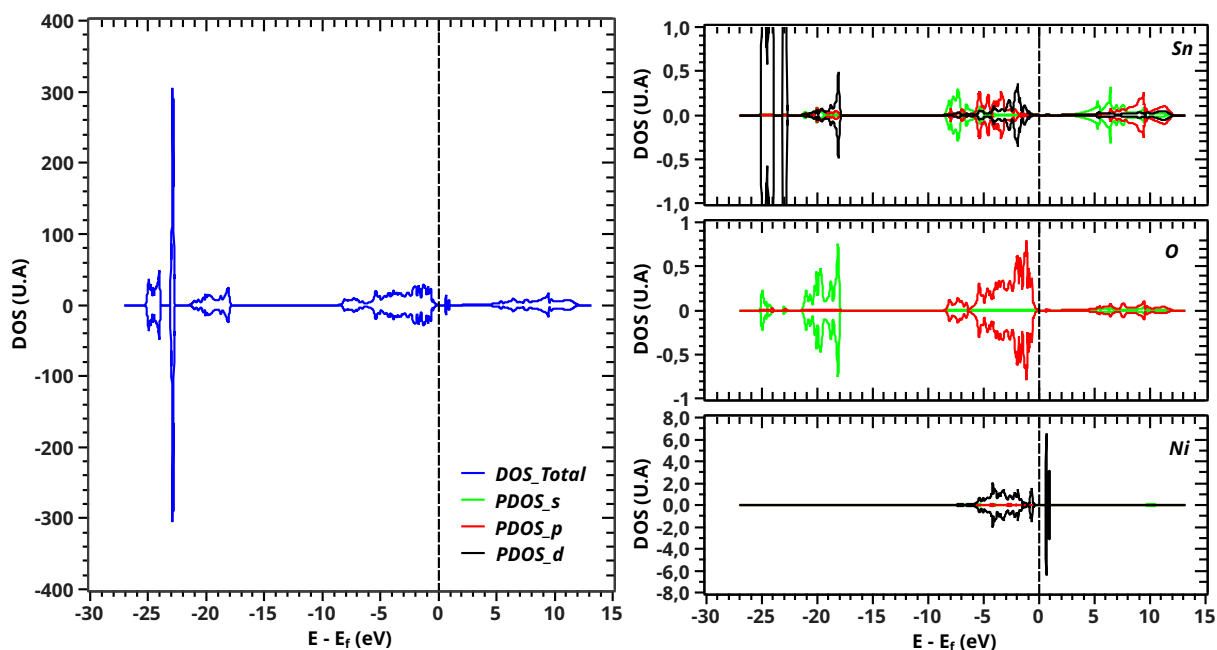


Figura 60 – DOS total e PDOS para o cálculo do $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ com configuração Ni6.0.

vista que esta foi montada em termos da diferença entre as densidades de carga com spin up e spin dwn, fica evidente a ausência de magnetização efetiva no material.

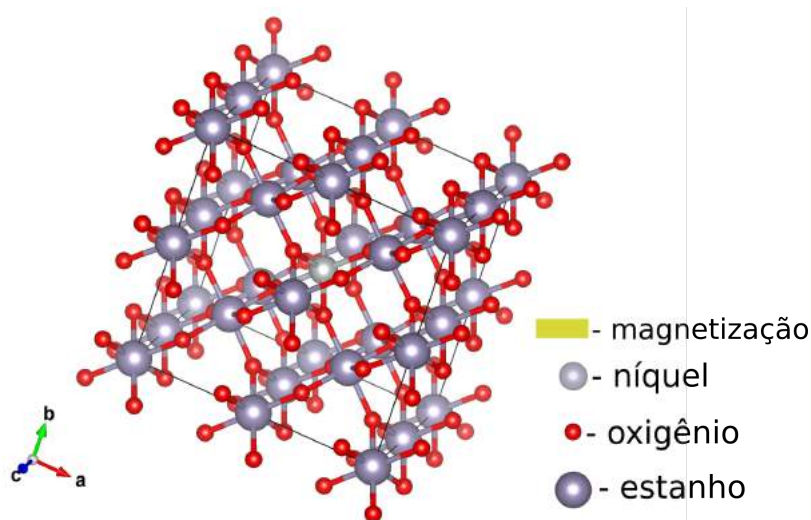


Figura 61 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ com configuração Ni6.0.

Em termos de propriedades ópticas, a figura 62 também mostra um comportamento equivalente ao encontrado na configuração Ni3.0 (figura 53), ou seja, primeiro pico de ressonância localizado em torno de 2 eV e mais intenso localizado em torno de 11 eV. No entanto, as informações entre 1 e 5 eV são mais evidentes, pois elas se referem ao Ni, que tem proporção maior na supercélula.

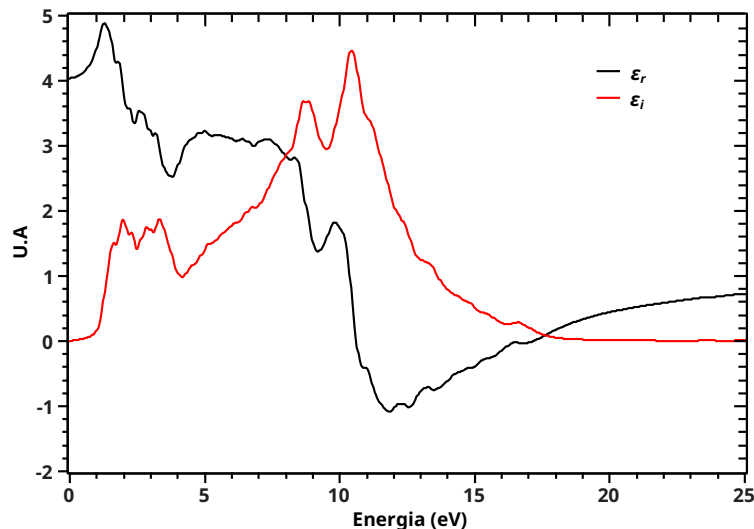


Figura 62 – Função dielétrica calculada para a configuração Ni6.0.

Na configuração com dopagem de 6% e uma vacância de O (Ni6.1), cuja DOS é apresentada na figura 63, também não se observa mudanças significativas em relação à configuração Ni3.1 (figura 54). Neste caso, repete-se uma mudança na energia de Fermi, com estados Ni d ocupando sozinhos o topo da banda de valência. Há também ausência de banda proibida entre a banda de valência e a banda de condução, mas apresentando um crescimento mais significativo da DOS para energias maiores de 1 eV, além da presença

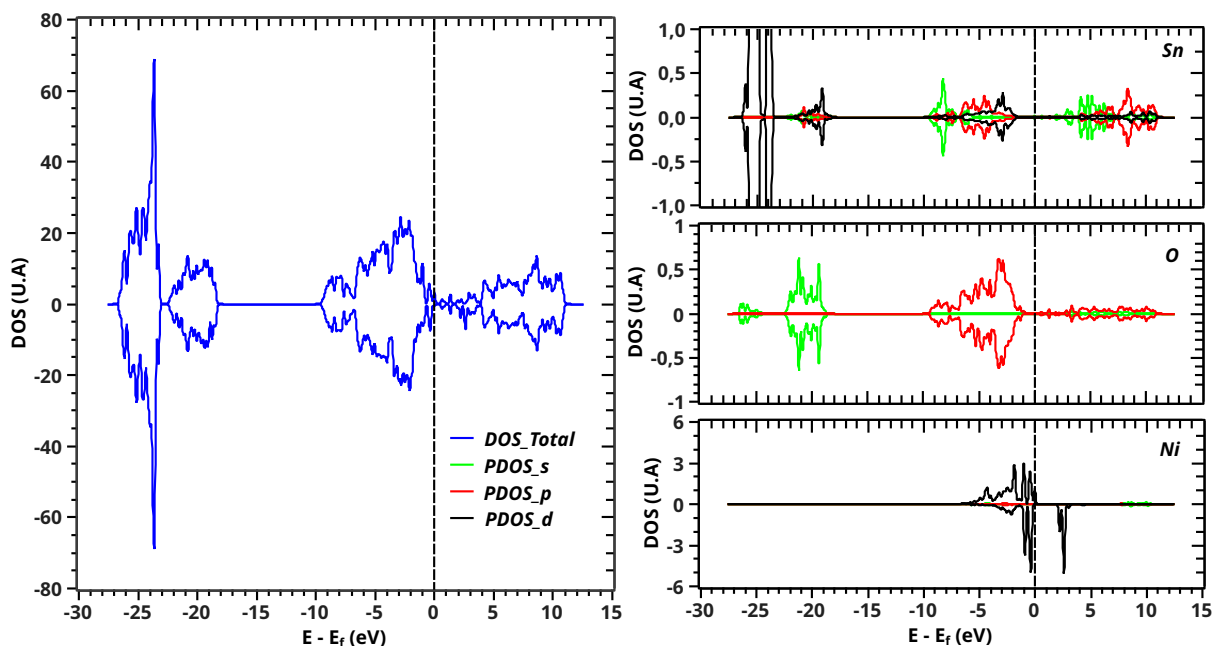


Figura 63 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO₂: Ni com configuração Ni3.1 (uma vacância de O).

de magnetização no semiconductor. Contudo, as mudanças se concentram na diminuição da intensidade das contribuições, e uma contribuição mais relevante do Ni em relação às outras, cujo motivo já foi discutido. Desta forma, a presença em maior proporção do dopante não leva a alterações relevantes na distribuição eletrônica do material.

Quando se observa as diferenças entre a DOS up e DOS down (figura 64), ainda estabelecendo uma comparação com a configuração Ni3.1 (figura 55), nota-se que os estados Sn d estão melhor distribuídos por spin, levando à redução da diferença entre as contribuições spin up e spin down. Mais uma vez observa-se que há forte polarização dos estados Ni d, cuja diferença entre as contribuições spin up e spin down é praticamente o mesmo do encontrado na curva com os estados apresentados separados. Diante desses fatores, ratifica-se que a presença da vacância de O exerceu função fundamental na redistribuição nos estados do semiconductor e nas consequentes propriedades magnéticas do SnO₂:Ni.

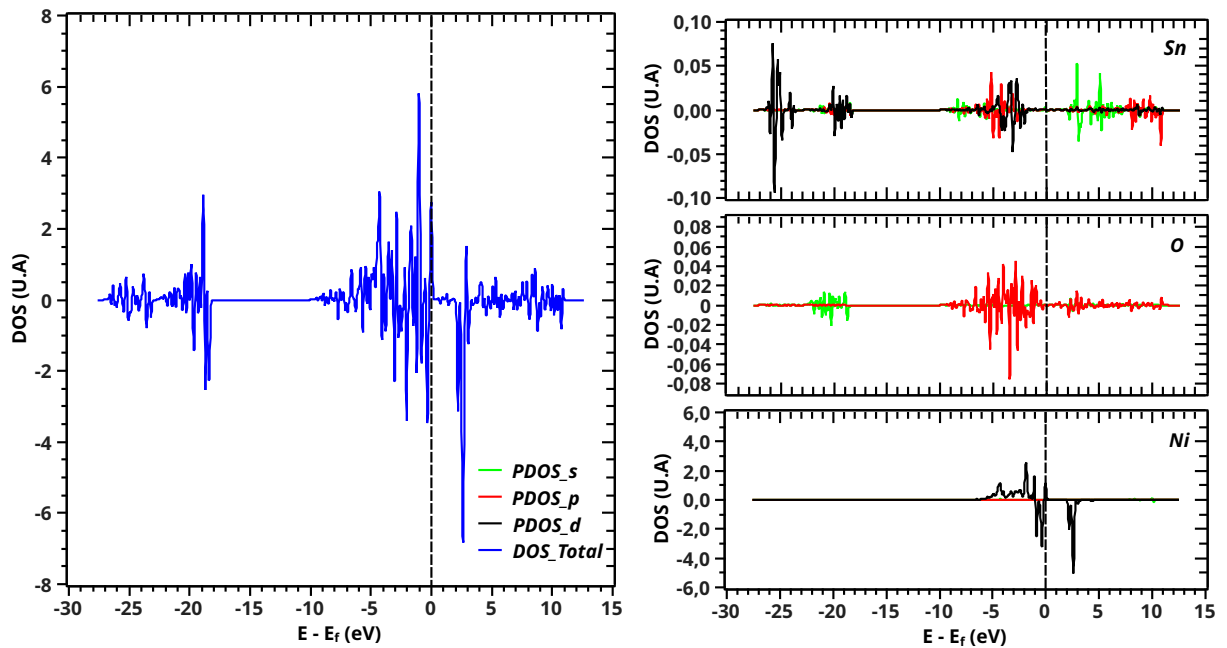


Figura 64 – Diferenças entre DOS up e DOS down na DOS total e PDOS para o cálculo do SnO₂:Ni com uma vacância de O.

A distribuição da magnetização no material (figura 65), confirma a influência da vacância de O nas propriedades magnéticas do SnO₂:Ni. Neste caso, observa-se que a magnetização está localizada na região onde a vacância foi gerada, onde grande parte da (em amarelo) se concentra nos estados associados ao dopante e o restante distribuído nos estados dos oxigênios ligados ao dopante.

Em relação às propriedades ópticas (figura 66), considerando que não foram notadas alterações relevantes na descrição dos estados, quando a configuração Ni6.1 é comparada com a Ni3.1, percebe-se que a função dielétrica também não sofre alterações relevantes,

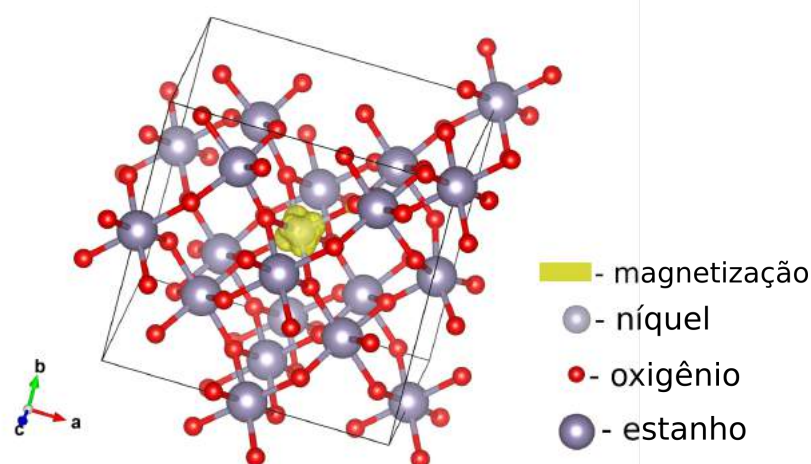


Figura 65 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de $\text{SnO}_2\text{:Ni}$ com uma vacância de O.

exceto na intensidade do primeiro pico de ressonância localizado em 1 eV, agora, mais evidente. Dessa forma, as mesmas considerações referentes à figura 57, podem ser aplicadas para a figura 66.

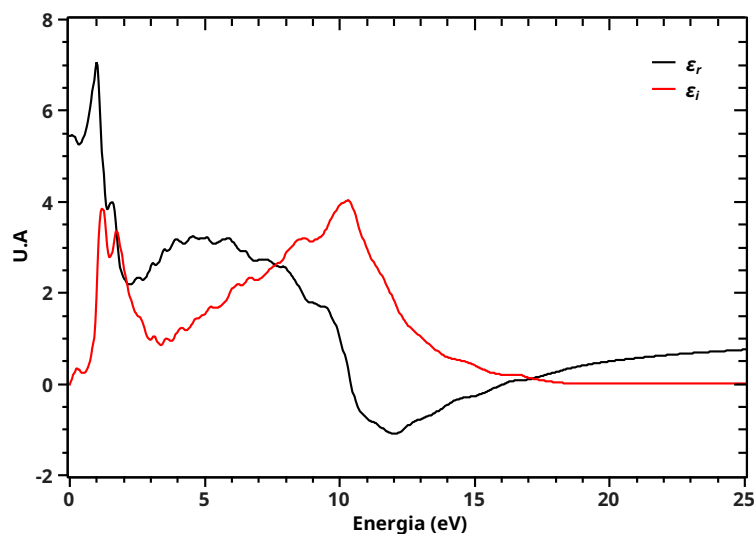


Figura 66 – Função dielétrica calculada para a configuração Ni6.1.

O contraste dos resultados experimentais, neste caso, será realizado entre as propriedades determinadas pelas caracterizações da amostra Ni25_1 e os resultados obtidos com os cálculos teóricos processados com as configurações Ni6.0 e Ni6.1. No primeiro caso, que é a estrutura eletrônica, tanto a medida de XPS, quanto as DOS para as duas configurações foram analisadas nas regiões de baixas energias (entre 30 e -12 eV), com a finalidade de exibir os estados Sn d na comparação. Para o realizar o contraste, como feito para a amostra Ni25U12, as medidas xps foram deslocadas para o eixo negativo de energia

e as curvas foram alinhadas e normalizadas tomando como base as informações na região da banda de valência. A figura 67, exibe a comparação relacionada a estrutura eletrônica.

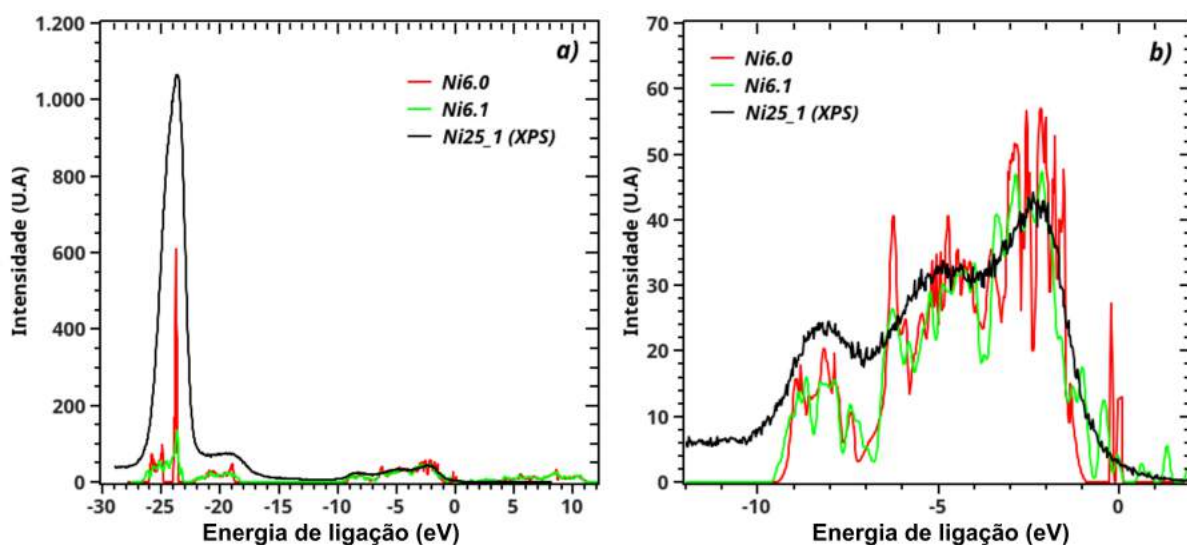


Figura 67 – Comparação entre a medida XPS para a amostra Ni25U12 e a DOS total para as configurações Ni3.0 e Ni3.1: a) faixa de energia entre -30 e 12 eV; b) região da banda de valência.

A figura 67-a também apresenta concordância entre a medida XPS e as DOS. Tendo em vista que as medidas XPS das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ são muito semelhantes e que as cálculos com a dopagem de 6% apresentou resultados equivalentes aos encontrados nas configurações com dopagem de 3%, o contraste entre os resultados teóricos e experimentais também deveria seguir a coerência, como aconteceu. No caso específico da banda de valência, a curva XPS apresenta uma queda iniciada em -2 eV e que se suaviza a partir de -1 eV, cuja suavização está associada aos estados Ni d. Nessa mesma região, há contribuições menos intensas na curva associada à configuração Ni6.1, que também se referem aos estados Ni d. Por outro lado, a curva referente à configuração Ni6.0 tem uma queda "brusca", só voltando a apresentar contribuições por volta de 0 eV, que inclusive, se referem a estados Ni d que estão na banda de condução (figura 51). Reunindo essas informações, fica evidente a compatibilidade entre a configuração Ni6.1 e o resultado da amostra Ni25_1, onde essa associação é referendada por outros resultados experimentais da amostra, no que diz respeito à presença de vacâncias de oxigênio e à manifestação de propriedades magnéticas.

Para a comparação das propriedades ópticas, os mesmos procedimentos realizados no contraste da amostra Ni25U12 com as configurações Ni3.0 e Ni3.1, foram adotados. A figura 68 apresenta contraste das curvas teóricas de reflexão e transmissão com as medidas experimentais da amostra Ni25_1.

Como é possível notar na figura 68, a subestimativa do gap levou a uma incompatibilidade entre as descrições teóricas e medidas experimentais. A subida da transmissão,

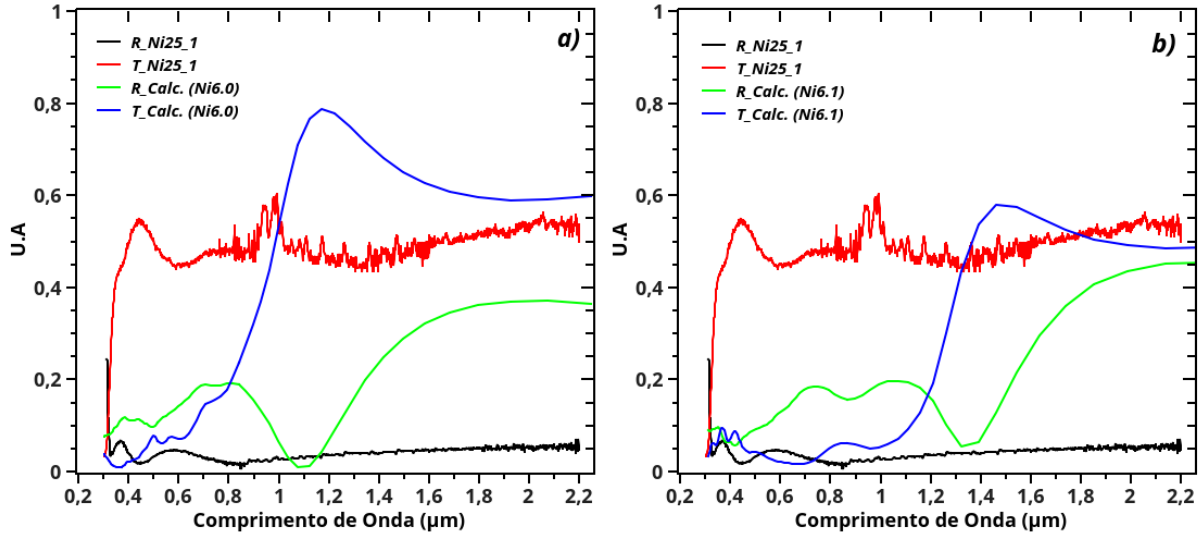


Figura 68 – Comparação das medidas de reflexão e transmissão para a amostra Ni25_1 com as curvas teóricas: a) configuração Ni6.0; b) configuração Ni6.1.

que acontece justamente quando há a queda da absorção, ocorre de forma tardia para as duas configurações. Dessa forma, como já argumentado, a descrição obtida por DFT, junto com a metodologia utilizada para gerar as curvas de reflexão e transmissão teóricas, não representam bem as características ópticas dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ apresentados nesse trabalho.

O ultimo contraste teórico-experimental realizado para o $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ se refere às propriedades magnéticas, em específico às magnetizações. Para realizar a comparação, as magnetizações precisam estar nas mesmas unidades. Considerando que a magnetização M (emu/cm^3) pode ser escrita na forma ((GOLDMAN, 2012))

$$M = n \times \mu_B \times N_A \times \frac{d}{A}, \quad (5.2)$$

onde n é a quantidade de spins desemparelhados no por íon, $\mu_B = 9,27 \times 10^{-21}$ emu é o magneton de Bohr, $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é a constante de Avogrado, $d = 6,95 \text{ g}/\text{cm}^3$ é a densidade do SnO_2 e A (g/mol) é a massa atômica do íon, é possível escrever a relação de conversão de M (emu/cm^3) para M ($\mu_B/\text{íon}$), pela relação:

$$1(\text{emu}/\text{cm}^3) = \frac{A}{9,27 \times 10^{-21} \times n \times N_A \times d} (\mu_B/\text{íon}), \quad (5.3)$$

que, na conversão de M (emu/cm^3) para M (μ_B/Ni), foram considerados $n = 1$ e $A = 58,7 \text{ g}/\text{mol}$.

A tabela 19 apresenta as magnetizações medidas a 10 K para as amostras representativas de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, junto com as magnetizações calculadas por DFT. Além disso, resultados da literatura também são mostrados.

Tabela 19 – Magnetizações para o SnO₂:Ni obtidas via DFT ou determinadas experimentalmente.

	Calculado					Experimental		
	Ni3.0	Ni3.1	Ni6.0	Co6.1	Ref. ¹	Ni25_1	Ni25U12	Ref. ²
M _{SC} (μ_B /Co)	0,00	1,94	0,00	1,82	2,00	3,37	1,81	2,00

¹ (WANG *et al.*, 2010a);

² (HONG *et al.*, 2005).

Para contextualizar as análises, faz-se necessário salientar que o cálculo realizado por Wang *et al* (WANG *et al.*, 2010a) tem configuração análoga à Ni6.1 no SnO₂:Ni, ou seja, uma supercélula com dopagem de $\simeq 6,1\%$ e vacância de O próxima ao Ni. Além disso o filme produzido por Hong *et al* (HONG *et al.*, 2005) tem 8,3 %at., mas não determina a proporção da dopagem, e a magnetização foi obtida para medidas à temperatura ambiente.

No que se diz respeito aos resultados oriundos de cálculos (tabela 27), observa-se que a magnetização obtida na configuração Ni6.1 é compatível com a indicada por Hong *et al*. Além disso, Bittencourt (BITTENCOURT, 2013), que também realizou cálculos para o SnO₂:Ni, obteve $\simeq 2,0 \mu_B$ /Ni para uma configuração com $\simeq 3\%$ de Ni e com vacâncias próximas aos dopantes, o que corrobora com o resultado obtido com a configuração Ni3.1. As magnetizações nulas na ausência de vacâncias de O, são compatíveis com as referências supracitadas, evidenciando o papel determinante das vacâncias de O na manifestação das propriedades magnéticas do SnO₂:Ni. No caso experimental, os resultados da amostra Ni25U12 e do filme fabricado por Hong *et al* se mostraram compatíveis com os cálculos. No entanto, para a amostra Ni25_1, a magnetização medida se mostrou sobrestimada em relação aos outros resultados. Nota-se que estimativa elevada está associada à que a conversão de unidades de magnetização, calculada pela Equação 5.3, que não leva em conta a proporção de dopagem no cálculo. Tendo em vista que a magnetização para a amostra de Ni25_1 é $\simeq 2x$ maior que a magnetização da amostra Ni25U12, justamente o mesmo fator de diferença entre as concentrações de dopante nas duas amostras.

Quando é feito uma análise em termos da classe magnética, observa-se as previsões teóricas feitas por Wang *et al* (WANG *et al.*, 2010a) e Bittencourt, para o SnO₂:Ni com vacâncias, estabelecem um comportamento ferromagnético. Por outro lado, apesar de configurações equivalentes, no que diz respeito à concentrações de dopagem, presença de vacâncias e magnetização de saturação, as amostras caracterizadas nesse trabalho apresentaram um comportamento mais próximo ao paramagnético. Com a presença de campo coercitivo e magnetização de remanência não nulos são a condição para a existência do ferromagnetismo, pode-se intuir que as amostras de SnO₂:Ni apresenta um comportamento ferromagnético fraco, que justificaria o contraste com os resultados teóricos. Faz-se

necessário reiterar que a diminuição da temperatura torna mais acirrada a competição entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo (cuja presença foi indicada por T_c negativo na lei de Curie-Weiss na tabela 18), tornando o ordenamento ferromagnético mais "fraco". No entanto, as medidas de magnetização em função da temperatura não apresentaram qualquer transição que indicasse a mudança de classe magnética para uma ordenada, pelo menos, dentro da faixa entre 10 e 300 K que as medidas FC e ZFC foram realizadas (figura 50), onde uma parte da faixa de temperatura possível, abaixo de 10 K, por razões técnicas não foi analisada. Este fato, permite indagar sobre a possibilidade da eventual transição que caracteriza o ferromagnetismo está localizada justamente à temperaturas menores que 10 K. Outro fator relevante está na distribuição do Ni ao logo do semiconductor (figuras 43 e 44). Como é bem distribuído, permite a interação entre os estados desemparelhados, que possibilitam os mecanismos responsáveis pelos ordenamentos. No entanto, como a dopagem é baixa, esses mecanismos de troca precisam ser de alcance maior, como o RKKY. Entretanto, não se pode negar a possibilidade de nem os mecanismos de troca com alcance maior serem satisfatórios, mantendo os estados desemparelhados e o conseqüente paramagnético. Desta forma, o que se nota com os resultados da caracterização magnética nas amostras de Ni é que os mecanismos de troca se apresentam pouco significativos perante os estados desemparelhados não interagentes, gerando um comportamento paramagnético dominante. Ainda assim, como não é clara a confirmação do paramagnetismo, pode-se indicar um comportamento entre o paramagnetismo e o ferromagnetismo fraco para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, cuja definição ainda depende de uma melhor descrição dos defeitos no óxido semiconductor e do comportamento magnético a baixas temperaturas.

5.2 SnO_2 dopado com Co

5.2.1 Fabricação

Seguindo a proposta de fabricar amostras em condições equivalentes, amostras de SnO_2 dopadas com Co ($\text{SnO}_2:\text{Co}$) foram depositadas de forma similar as outras. Assim como observado na fabricação das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, a utilização de quantidades significativas de água destilada na solução precursora resultou na deposição de filmes opacos em sem aderência, o que pode ser entendido como uma limitação da bancada utilizada nesse trabalho, considerando que a literatura não indica problemas relacionados à utilização de água destilada na fabricação de SnO_2 ((KOROTCENKOV; BRINZARI; BORIS, 2008)). Tendo em vista que a CoCl_2 (fonte de Co para a solução precursora) é solúvel em metanol, a utilização da água destilada na solução foi dispensada. O preparo da solução precursora das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ seguiu o que foi proposto para a fabricação do $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, ou seja, a solubilização do cloreto de estanho em 10 ml de metanol e, em separado, a solubilização do cloreto de cobalto em metanol. As soluções são, então, misturadas e

o volume é completado até 40 ml com o mesmo solvente, permanecendo em agitação até o momento da deposição. A avaliação (a olho nú) da aparência dos filmes, para a escolha das amostras que seriam caracterizadas foi mantida. As características da solução precursora, além da temperatura de deposição, das amostras que foram analisadas via EDS são mostradas na tabela 20.

Tabela 20 – Características da solução precursora e temperatura do substrato para a fabricação de SnO₂:Co.

Amostra	Fonte de Sn	Fonte de Co	Temperatura (°C)	$\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]}$ (% at.)
Co06MR	SnCl ₄ .5H ₂ O (2,80g)	CoCl ₂ (0,13g)	400 °C	11
Co12MR	SnCl ₄ .5H ₂ O (2,80g)	CoCl ₂ (0,24g)	400 °C	19
Co25MR	SnCl ₄ .5H ₂ O (2,80g)	CoCl ₂ (0,55g)	400 °C	35
Co25H	SnCl ₄ .5H ₂ O (2,80g)	CoCl ₂ (0,55g)	450 °C	35
Co12N02	SnCl ₂ .2H ₂ O (1,80g)	CoCl ₂ .6H ₂ O (0,27g)	400 °C	12
Co25N02	SnCl ₂ .2H ₂ O (1,80g)	CoCl ₂ .6H ₂ O (0,63g)	400 °C	25
Co25U16	SnCl ₄ .5H ₂ O (2,80g)	CoCl ₂ .6H ₂ O (0,63g)	400 °C	25
Co50V02	SnCl ₄ .5H ₂ O (2,80g)	CoCl ₂ .6H ₂ O (1,25g)	400 °C	50

Como as amostras de SnO₂ e SnO₂:Ni foram depositadas à temperaturas ≥ 450 °C, as primeiras tentativas de produzir SnO₂:Co foram feitas à 450 °C. No entanto, a primeira análise (a olho nú) identificou amostras com aparência de queimadas, ou seja, a presença de um pó negro sobre superfície da amostra que não tinha aderência à camada de filme que estava por baixo. Considerando esse aspecto, testes de deposição foram feitos a temperaturas mais baixas, levando a deposição de filmes com qualidade equivalente à obtida na fabricação do SnO₂:Ni. Como pode ser visto na tabela 20, a temperatura otimizada para a fabricação do SnO₂:Co foi de 400 °C. No entanto, mesmo não sendo fabricada em condições otimizadas, uma amostra representativa de SnO₂:Co depositada à 450 °C (CO25H) foi analisada por EDS. Das amostras apresentadas aquelas terminadas com *R* em sua nomenclatura foram recozidas a 550 °C durante 1h.

Como as primeiras amostras de SnO₂:Co foram fabricadas com o mesmo procedimento realizado para obter o SnO₂:Ni, o desajuste na proporção ($[Co]/([Co]+[Sn])$) também

foi encontrado, mas posteriormente corrigido. A baixa presença de dopante revelada a cada análise via EDS, levou a tentativa de substituir os reagentes, além da utilização de concentrações maiores de Co na solução precursora. A composição química das amostras apresentadas na tabela 20, obtidas por EDS, é mostrada na tabela 21.

Tabela 21 – Valores das concentrações das espécies químicas, obtidas via EDS, para as amostras de SnO₂:Co.

Espécie Química	% Atômica							
	Co06MR	Co12MR	Co25MR	Co25H	Co12N02	Co25N02	Co25U16	Co50V02*
O	66,69	66,07	65,94	64,05	55,24	54,38	62,31	72,20
Sn	31,40	28,47	31,44	32,86	12,07	11,10	24,54	14,78
Co	-	-	0,93	0,20	0,02	0,21	0,06	0,48
Cl	0,20	0,39	0,29	0,68	0,15	0,52	0,54	0,17
Si	1,71	5,07	1,39	0,89	23,28	23,61	9,23	9,29
Na	-	-	-	1,33	4,58	5,34	1,77	1,45
Mg	-	-	-	-	1,31	-	-	0,53
Al	-	-	-	-	-	1,41	-	0,20
Ca	-	-	-	-	3,04	3,13	1,55	0,90
Br	-	-	-	-	0,31	0,30	-	-
$\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]}$	0,00	0,00	2,87	0,60	0,17	1,86	0,24	3,15

(*) Medida realizada no LCM - IFBA

A medida de EDS, (tabela 21), coletou informações do filme e do substrato de vidro. A diferença entre as amostras está na detecção das espécies químicas de menor proporção no substrato, fato este, que pode estar relacionado com as diferenças de espessura dos filmes. A presença do Cl em todas as amostras vem confirmar a limitação da técnica, tendo em vista a sua presença também nas amostras de SnO₂:Ni e SnO₂ sem dopagem, produzidas nesse trabalho. Nota-se que, para o caso das amostras que foram depositadas com o Co na solução precursora, a inserção do dopante no filme foi mais difícil, pois as dopagens conseguidas foram muito abaixo do programado na solução. Mesmo com concentrações ($[\text{Co}]/([\text{Co}]+[\text{Sn}]) \geq 25\%$), apenas as amostras Co25MR e Co50V02 superaram a barreira dos 2% em %at..

Apesar da baixa proporção de dopagem, as amostras Co25MR e Co50V02 apresentaram concentrações compatíveis com as possibilidades de cálculo via DFT, ou seja, próximas aos 2,8% de concentração de dopante estabelecido como limite mínimo para o cálculo. Desta forma, estas amostras foram consideradas como representativas para o SnO₂:Co estudado nesse trabalho e irão passar pelas caracterizações morfológicas, estruturais, ópticas elétricas e magnéticas, além da comparação com uma abordagem teórica via DFT. Tais resultados serão apresentados nas seções a seguir.

5.2.2 Composição

Além da medida de EDS, as amostras representativas de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ também passaram por análises de XPS, cujos espectros são mostrados na figura 69.

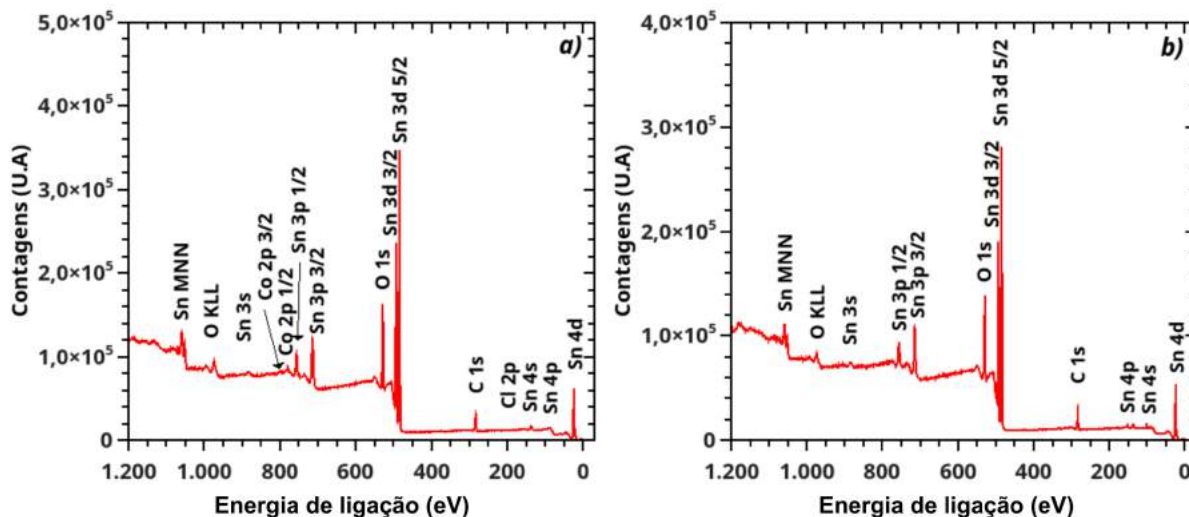


Figura 69 – Espectros XPS para as amostras representativas de $\text{SnO}_2:\text{Co}$: a) Co25MR; b) Co50V02.

Os perfis dos espectros obtidos para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ (figura 69) seguiram coerentes com os encontrados para $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ (figura 40) e amostra sem dopagem (figura 22), no que diz respeito a encontrar as contribuições inerentes ao filme, como Sn e O, e a típica contaminação superficial com carbono, representada pelo pico C 1s. Os picos Sn 3d_{5/2}, localizados em 486,2 eV para a amostra Co25MR e em 486,5 eV para a amostra Co50V02, são compatíveis com o pico associado ao SnO_2 , localizado em 486,4 eV (MOULDER; CHASTAIN, 1992). No caso específico da amostra Co25MR (figura 69-a), o diagrama de perda de energia apresentou o pico Co 2p_{3/2} em 780,0 eV, que é justamente a mesma energia associada ao pico Co 2p_{3/2} do CoO (MOULDER; CHASTAIN, 1992), indicando que o Co encontra-se ligado a um oxigênio na estrutura do filme. Ainda nessa amostra, há a presença do pico Cl 2p reforçando a dopagem indesejada com cloro, já indicada por EDS. Por outro lado, o resultado obtido via XPS para a amostra Co50V02 (figura 69-b) se mostrou incompatível com o encontrado nas medidas EDS. O diagrama de perda de energia não indicou a presença do Co e Cl, detectados na análise da outra técnica. Como as profundidades de penetração das análises são distintas, esse resultado indica que há diferenças de composição entre as regiões mais superficiais e as regiões mais profundas do filme depositado. A origem dessa diferença é desconhecida. A determinação das proporções atômicas via XPS para as amostras representativas de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ serão apresentadas na tabela 22.

A análise por EDS permitiu a construção dos espectros de composição para as

amostras representativas de $\text{SnO}_2:\text{Co}$, como pode ser visto na figura 70. Nesses mapas pode-se notar que há os picos associados ao Sn, O, Co e Cl, que compõem o filme, além de espécies químicas associadas ao substrato. No caso específico da amostra Co50V02 (figura 70-b), a grande quantidade de picos se deve a detecção de várias espécies químicas que compõem o substrato. A quantificação da composição das amostras representativas, obtidas via EDS, também é apresentada na tabela 22

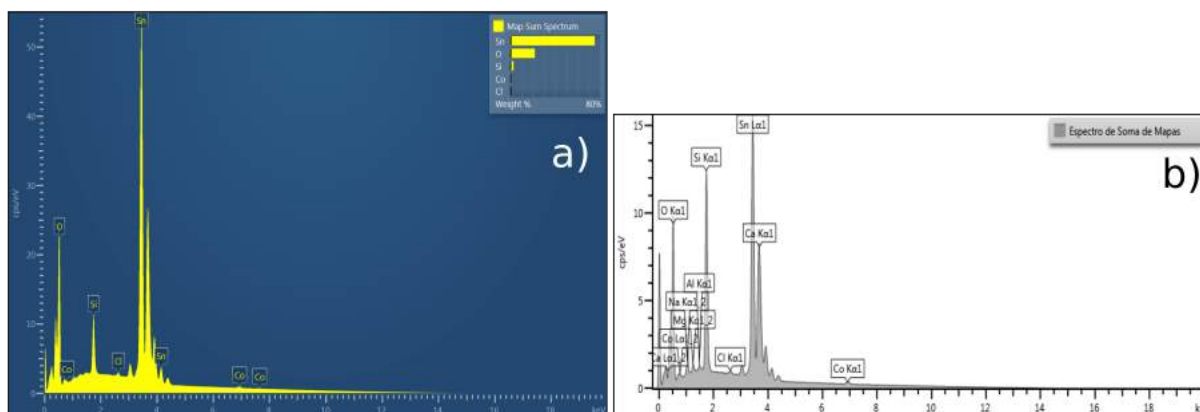


Figura 70 – Espectro de EDS: a) Co25MR; b) Co50V02.

De forma análoga à obtida para as amostras anteriores, o resultado das concentrações para o $\text{SnO}_2:\text{Co}$ (tabela 22) exhibe as discrepâncias associadas às especificidades de cada técnica, ou seja, a quantificação dos constituintes do substrato, devido à capacidade da medida EDS de atravessar todo o filme durante sua análise, e a detecção significativa do carbono (contaminação superficial), sendo melhor quantificada pela XPS. Analisando os resultados referentes à amostra Co25MR, observa-se que a relação $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ ficou próxima do ideal para o SnO_2 : com 2,09 (XPS) e 1,96 (EDS). Como o esperado para a relação $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ era 2, o excedente encontrado na medida XPS pode estar relacionado à quantidade de O presente na estrutura no formato de dióxido de carbono, identificada pela pequena porção de contribuição da linha C 1s do carbono em 288,4 eV (energia compatível com pico C 1s do CO_2). Sobre o resultado obtido via EDS, apesar da proporção próxima do ideal, há o já relatado problema da técnica em relação à quantificação do O (seção 3.1.2). Em relação à dopagem, as proporções de Co em relação ao Sn se mostraram bem distintas, com 7,51 para XPS e 2,87 para EDS, indicando, de forma análoga à relatada para a amostra Ni25U12 (tabela 14) um possível acúmulo de Co ou subprodutos de Co nas regiões mais superficiais do filme, gerados pela presença de partículas de CoCl_2 que não sofreram a reação de pirólise e foram decantados na superfície do filme durante o resfriamento da amostra dentro da bancada de deposição. Para o filme Co50V02, a relação $[\text{O}]/[\text{Sn}]$ ficou: 2,16 (XPS), cujo resultado tem a mesma interpretação utilizada para a amostra Co25MR, e 3,37 (EDS), que tem o valor alto associado à superestimação feita pelo Microscópio do LCM - IFBA. A questão relevante na diferença entre os resultados

Tabela 22 – Valores das concentrações atômicas (%at.) das espécies químicas, obtidas via XPS e EDS, para as amostras de SnO₂:Co

Elemento Químico	Co25MR		Co50V02	
	XPS	EDS	XPS	EDS*
O	45,94	65,94	44,31	72,20
Sn	22,14	31,44	20,52	14,78
Co	1,80	0,93	-	0,48
Cl	0,29	0,29	-	0,17
C	29,83	-	35,17	-
Si	-	1,39	-	9,29
Na	-	-	-	1,45
Mg	-	-	-	0,53
Al	-	-	-	0,20
Ca	-	-	-	0,90
Ca	-	-	-	2,09
[O]/[Sn]	2,09	1,96	2,16	3,37
$\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]}$	7,51	2,87	0,00	3,15

(*) Medida realizada no LCM - IFBA

está na determinação da proporção de dopantes no filme. A medida XPS não detectou a presença de Co no semiconductor, enquanto a medida de EDS indicou uma proporção de Co em relação ao Sn de 3,15%. Apesar da diferenças entre as quantificações ser percebida para as outras amostras dopadas com Ni ou Co, a não detecção do dopante foi um fato novo. A causa desse comportamento é desconhecida.

5.2.3 Morfologia

A morfologia das amostras de SnO₂:Co foi avaliada a partir de imagens de MEV. Mantendo o mesmo procedimento adotado para as amostras de SnO₂ sem dopagem e SnO₂:Ni, imagens das amostras representativas de SnO₂:Co com magnificação de 1000x e 20000x foram obtidas (figura 71). Nas imagens magnificadas 1000x (figuras 71-a e 71-c)), nota-se a presença das estruturas aparentando ser aglomerados de SnO₂ que ressaem do plano do filme, semelhantes às observadas na amostra Ni25U12 (figura 71-a), mas em uma concentração menor. Apesar da avaliação a "olho nú", indicar a temperatura de 400 °C como a melhor para a deposição, como já abordado, a presença dessas estruturas está associada à chegada do precipitado da solução na superfície, devido a uma deposição com temperatura abaixo do ideal.

Por outro lado, a análise das imagens magnificada 20000x (figuras 71-b e 42-d)

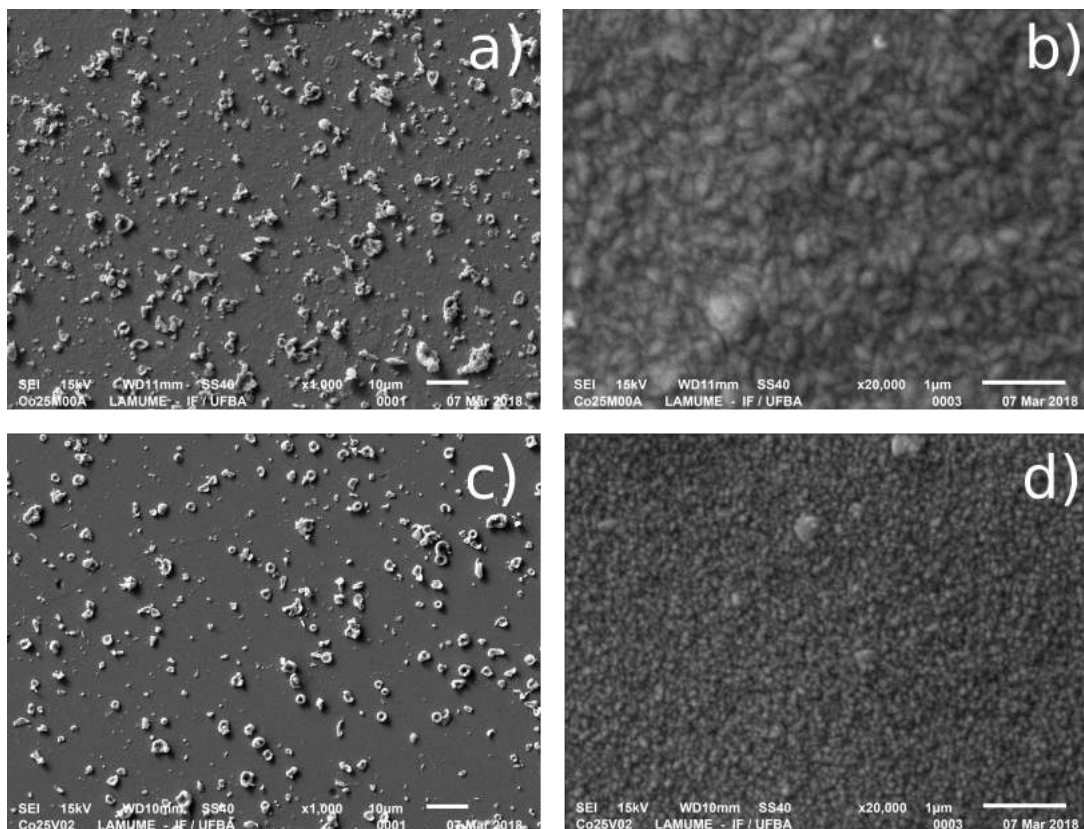


Figura 71 – Imagens de MEV para amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$: a) Co25MR (magnificação de 1000x); b) Co25MR (magnificação de 20000x); c) Co50V02 (magnificação de 1000x); b) Co50V02 (magnificação de 20000x);

decorre em resultados distintos. Enquanto a amostra Co50V02 (figura 71-d) apresenta o perfil poliédrico e tamanho de cristalito reduzido, de forma equivalente ao obtido nas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, a amostra Co25MR se caracteriza por um perfil poliédrico semelhante a bipirâmides alongadas, cujo tamanho do cristalito se mostrou maior que os encontrados para as outras amostras dopadas. Filmes de SnO_2 (Com e sem dopagem) com formato poliédrico do cristalito definido foram obtidas por Korotcenkov, Brinzari e Boris (KOROTCENKOV; BRINZARI; BORIS, 2008), que relata o papel importante do dopante nos processos iniciais de crescimento do filme e de formação do cristalito. Desta forma, a diferença geométrica encontrada, pode estar relacionada com as diferenças nas soluções precursoras utilizadas na deposição dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{Co}$. Além disso, em outro trabalho Korotcenkov e Han ((KOROTCENKOV; HAN, 2009)) indica o aumento do cristalito com o recozimento. Fato este que pode explicar o resultado da amostra Co25MR, tendo em vista que esta foi recozida e a Co50V02 não.

A distribuição das espécies químicas no plano do filme foi avaliada através da medida de EDS, cujos resultados são mostradas nas figuras 72 e 73. Nos mapas referentes a amostra Co25MR (figura 72) observa-se que as estruturas sobre o filme têm espessura significativa, pois a medida do Si apresenta regiões escuras, indicando que o feixe de raios X

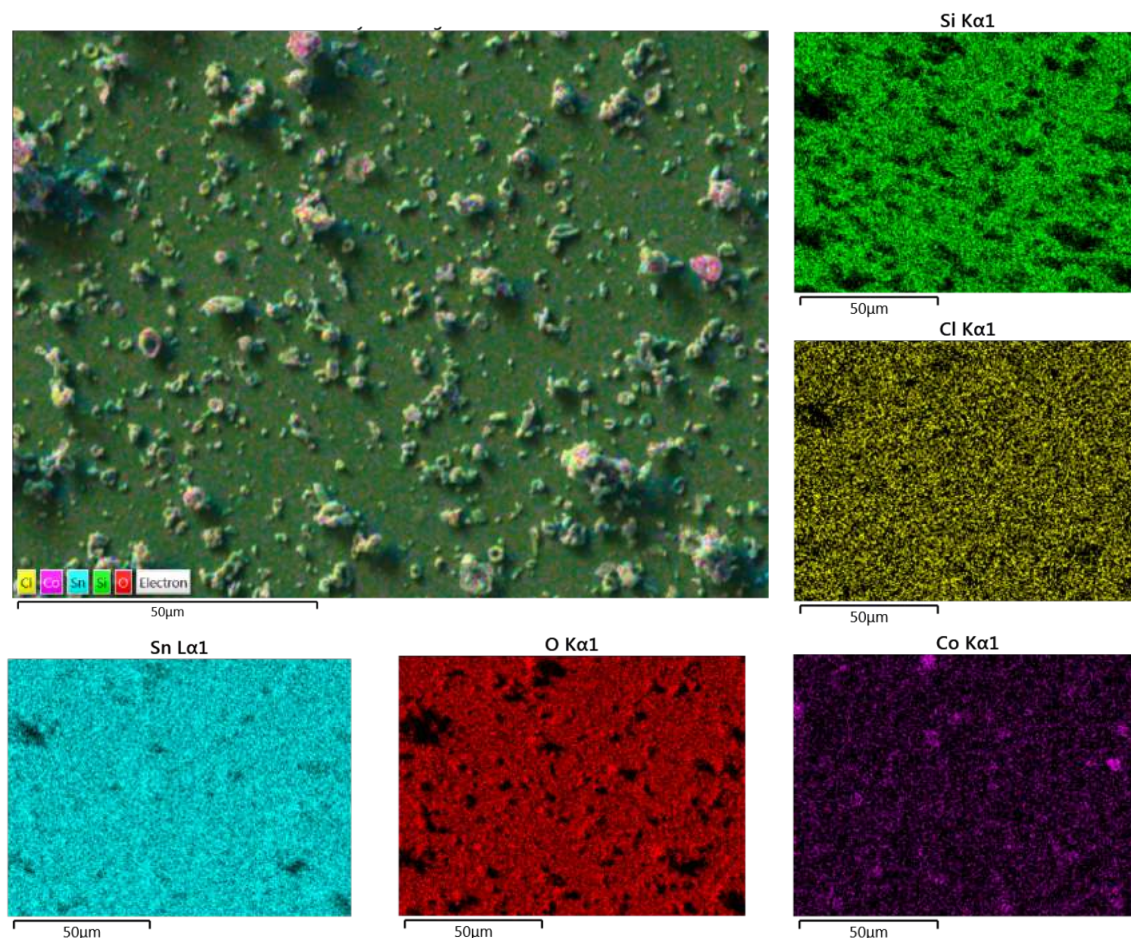


Figura 72 – Mapas de EDS com os principais constituintes da amostra Co25MR.

não chegou até o substrato. Sn, O e Co estão bem distribuídos no plano da amostra, sendo que as regiões ressaltadas, no geral recebem a contribuição das três espécies químicas. No entanto, há também regiões com grande acúmulo de Co que coincidem com o acúmulo de O, sugerindo a formação de algum tipo de óxido de cobalto, cuja presença efetiva pode ser checada através da análise via DRX, mostrada na seção 5.2.4. Em relação Cl, nota-se uma composição bem distribuída no plano do filme.

A análise dos mapas referentes à amostra CO50V02 (figura 73) indicou uma configuração análoga à observada na amostra Co25MR, ou seja, constatação da significativa espessura das estruturas sobre o plano do filme, Sn, O, Co e Cl bem distribuídos, mas com algumas estruturas ressaltadas compostas, tipicamente, O e Co. No entanto, o fato dessas estruturas ricas em Co estarem presentes na superfície do filme estabelece incoerência com o resultado de XPS, que não detectou cobalto na sua análise. Neste caso, supõe-se que as técnicas avaliaram regiões distintas da amostra, onde a distribuição superficial analisada via XPS não apresentava as estruturas que foram detectadas por EDS, evidenciando que a homogeneidade do filme é pior do que o esperado.

Além das imagens magnificadas da superfície das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$, as medidas

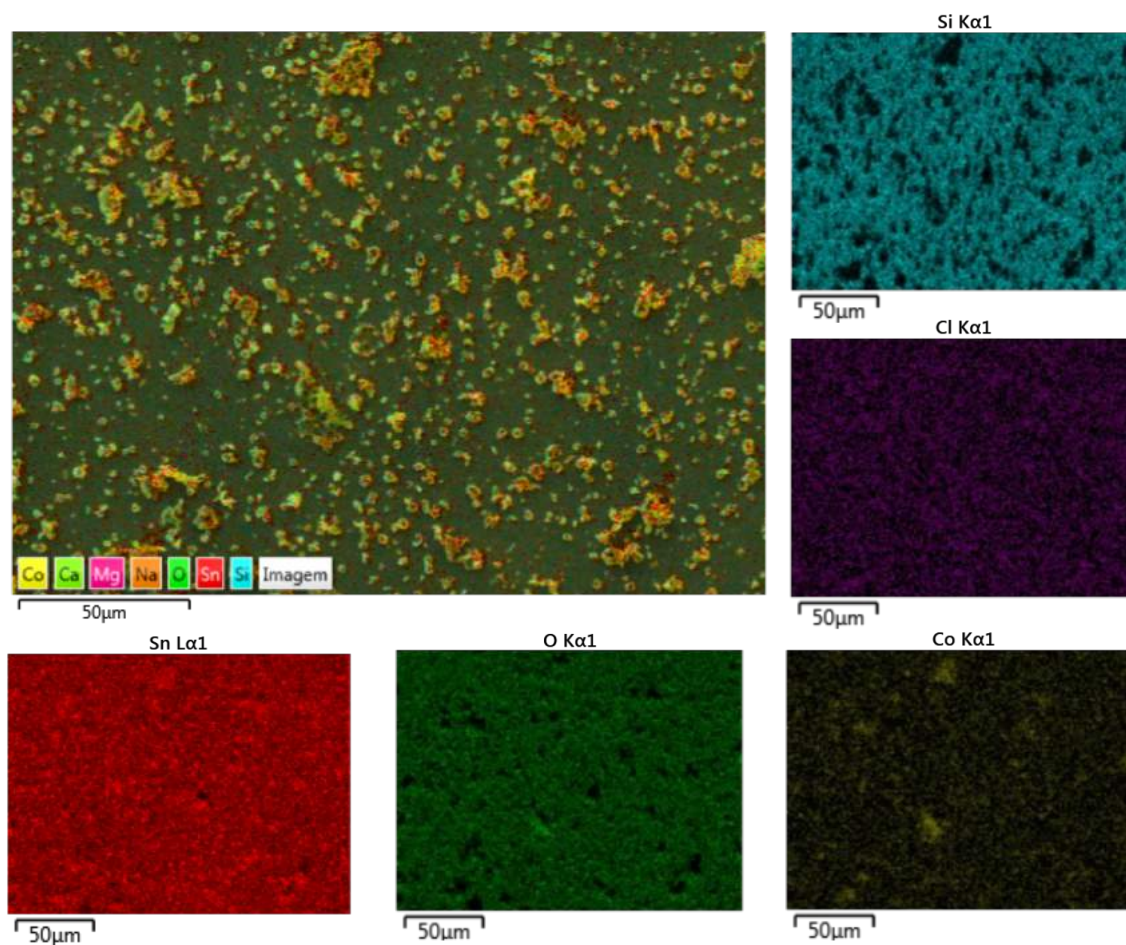


Figura 73 – Mapas de EDS com os principais constituintes da amostra Co50V02.

de MEV permitiram a determinação da espessura dos filmes, cujo resultado é mostrado na figura 74. Essas imagens foram obtidas mantendo-se o procedimento de corte das amostras, realizado para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ e SnO_2 , e fazendo a medida da região transversal da face cortada. No caso da amostra CO25MR, (figura 74-a) as estruturas sobre a superfície se apresentam na forma de relevos que não se sobressaem tanto do plano do filme, quanto ao observado nas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, resultado típico de uma deposição abaixo da temperatura ideal. Como a amostra foi recozida, as estruturas mais sobressalentes podem ter sido adsorvidas pelo filme durante o processo de rearranjo estrutural realizado pelo tratamento térmico. Neste caso, a espessura estimada para a amostra Ni25U12 ficou $\simeq 410$ nm. Para a amostra Co50V02 (figura 74-b), nota-se que as estruturas estão descoladas do filme, que, como visto para o caso da amostra CO25MR, indica uma deposição abaixo da temperatura ideal, que sem o tratamento térmico não foram acomodadas no plano do filme. Neste caso, a espessura medida ficou em $\simeq 280$ nm. As diferenças de espessura, como já argumentado, está associada às diferenças nas soluções precursoras e sua influência na dinâmica de deposição do filme.

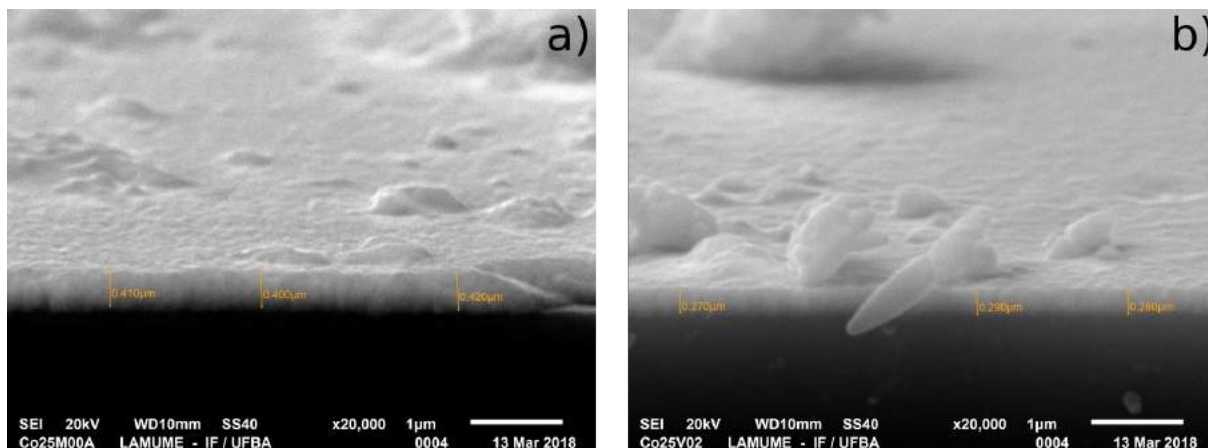


Figura 74 – Espessuras das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ determinadas por MEV: a) Co25MR; b) Co25V02.

5.2.4 Estrutura cristalina

As amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ tiveram suas composições cristalinas das avaliadas através das medidas de DRX (figura 75), cujo resultado é contrastado com os difratogramas da amostra P2R e da cassiterita (RRUFFTM Project, 2016). A partir dos dados coletados via DRX, foram, também, estimados o tamanho do cristalitos para os diversos planos

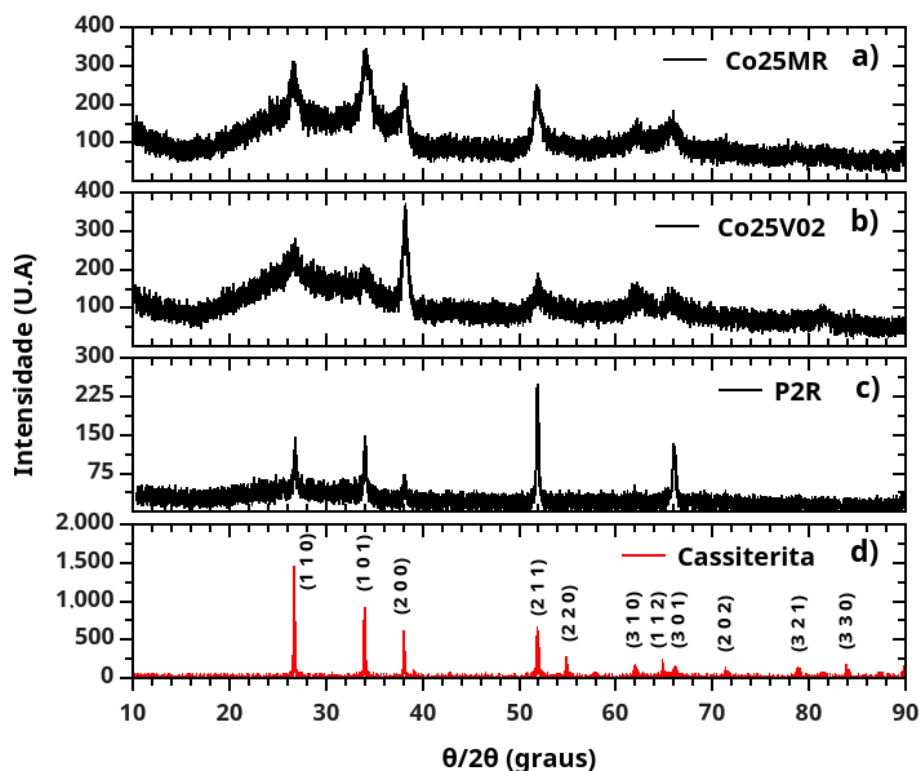


Figura 75 – Difratoogramas de raios X: a) Co25MR; b) Co50V02; c) P2R; d) Cassiterita (RRUFFTM Project, 2016).

cristalográficos das amostras de SnO₂:Co (tabela 23).

É possível notar uma coincidência de todos os picos encontrados para as amostras Co25MR (figura 75-b) e Co50V02 (figura 75-b) com os picos da cassiterita, que corrobora com a fabricação de filmes de SnO₂. Em ambas, pode-se notar a informação do substrato entre 15 e 40 °. No caso específico da amostra Co25V02, o difratograma tem o mesmo perfil do obtido para as amostras de SnO₂:Ni, ou seja, um intenso pico no plano cristalográfico (2 0 0) e contribuições sutis em outros planos. Além dessa compatibilidade com o as amostras de SnO₂:Ni, Gopinadhan *et al* (GOPINADHAN *et al.*, 2006) publicou em um trabalho, referentes a filmes finos de SnO₂:Co por pirólise de spray, onde a amostra dopada com 3% de Co era caracterizada por ter o pico DRX mais intenso no plano (2 0 0). Em relação ao tamanho do cristalito, que ficou em 18 nm para o pico mais intenso (tabela 23), permanecem as semelhanças com as amostras de SnO₂:Ni.

Por outro lado, resultado para a amostra Co25MR (figura 75-b) se mostrou diferente do encontrado para as outras amostras dopadas. O pico mais intenso passou a ser o (1 0 1), com um destaque para os picos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 1), mostrando que, junto com a mudança de textura, há uma distribuição maior na orientação dos cristalitos. Apesar de não acompanhar o comportamento das outras amostras dopadas desse trabalho, a textura obtida para a amostra Co25MR é compatível com o encontrado para nanopartículas de SnO₂ dopadas com 5% de Co, apresentadas por Ali *et al* (ALI *et al.*, 2015). Além disso, como houve uma alteração do perfil poliédrico da amostra em relação as outras dopadas (figura 71-b), a alteração do difratograma já era esperada. Neste caso, a estimativa do tamanho do cristalito em 10 nm, para o pico principal (tabela 23), não se mostrou correspondente com o observado na imagem de MEV (figura 71-b). Essa divergência indica que, na verdade, o que foi interpretado como cristalito era um agregado de grãos menores. Korotcenkov, Brinzari e Boris (KOROTCENKOV; BRINZARI; BORIS, 2008) associa esses erros de interpretação à baixa resolução das imagens de MEV, como foi o caso da figura 71-b, inclusive, ele relata que é um erro encontrado em muitas publicações.

Tabela 23 – Tamanho do cristalito (\varnothing) para diferentes planos cristalográficos identificados nas amostras de SnO₂:Co.

Planos cristalográficos	(1 1 0)	(1 0 1)	(2 0 0)	(2 1 1)	(3 1 0)	(3 0 1)
\varnothing (nm)						
Co25MR	10	10	18	17	21	17
Co25V02	9	14	18	13	11	13

Da mesma forma que aconteceu com as amostras representativas de SnO₂:Ni, a perspectiva de fazer uma análise através da espectroscopia Raman, foi frustrada, pois apenas a contribuição do substrato de vidro, ou seja, um largo pico por volta de 560 cm⁻¹, mesmo para medidas com a ocular em 100x, foi detectada. Mais uma vez, a menor

espessura, combinada com a baixa cristalinidade, representada pelos picos de DRX largos e pouco intensos, podem ser apontadas como as causas desse resultado adverso.

5.2.5 Características elétricas

Para a determinação das características elétricas das amostras de SnO₂:Co, foram utilizados os métodos de 4 pontas e "hot probe", cujos resultados podem ser vistos na tabela 24.

Tabela 24 – Características elétricas das amostras de SnO₂:Co.

Amostra	R _s (Ω/□)	ρ (Ωcm)	Tipo de portador
Co25MR	2148	3,3 x 10 ⁻¹	n
Co50V02	72	7,3 x 10 ⁻³	n

O resultado das medidas elétricas das amostras de SnO₂:Co não convergiu para um comportamento semelhante, ao contrário do que vem acontecendo nas outras caracterizações. A amostra Co50V02 apresentou uma resistividade dentro da faixa entre $\sim 10^{-2}$ e $\sim 10^{-3}$ Ωcm indicada Patil *et al* (PATIL *et al.*, 2003) (tabela 24), para as amostras de SnO₂ dopadas, além de corroborar com o resultado de Gopinadhan *et al* (GOPINADHAN *et al.*, 2006), que produziu filmes finos de SnO₂:Co por pirólise de spray. De forma antagônica, a amostra Co25MR obteve uma resistividade elevada, $\sim 10^{-1}$ Ω cm, cuja tentativa de explicar o resultado diferente dos outros encontrados nesse trabalho perpassa pela associação da textura com a resistividade. Rozati (ROZATI, 2006) publicou um trabalho em que os filmes de SnO₂ depositados com temperaturas diferentes por pirólise de spray, apresentaram texturas diferentes e resistividades diferentes, onde os filmes com orientação preferencial no plano (2 0 0) apresentam, em media, resistividades menores do que as encontradas nas amostras com outras orientações preferenciais. Além disso, Wang *et al* (WANG *et al.*, 2014), avaliando a influência da textura sobre a condutividade de filmes de SnO₂ dopados com flúor, concluiu que há um aumento da resistividade quando há um fortalecimento da orientação preferencial no plano (1 0 1) e enfraquecimento na orientação preferencial no plano (2 0 0). Tais fatos corroboram com o ocorrido com a amostra Co25MR, quando comparada com a Co50V02, tendo em vista que além da mudança do pico mais intenso para o plano (1 0 1), houve um aumento do pico no plano (1 1 0) e redução no no pico associado ao (2 0 0).

5.2.6 Estrutura eletrônica na região de valência

Além da identificação e quantificação das espécies químicas que compõem as amostras representativas de SnO₂:Co, as medidas de XPS permitiram a avaliação da estrutura

eletrônica dessas amostras, principalmente na região de valência do óxido semiconductor. Para isso, figura 47 apresenta a comparação de recortes do espectro XPS das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ com espectro XPS da amostra sem dopagem, além do detalhe para a banda de valência das amostras.

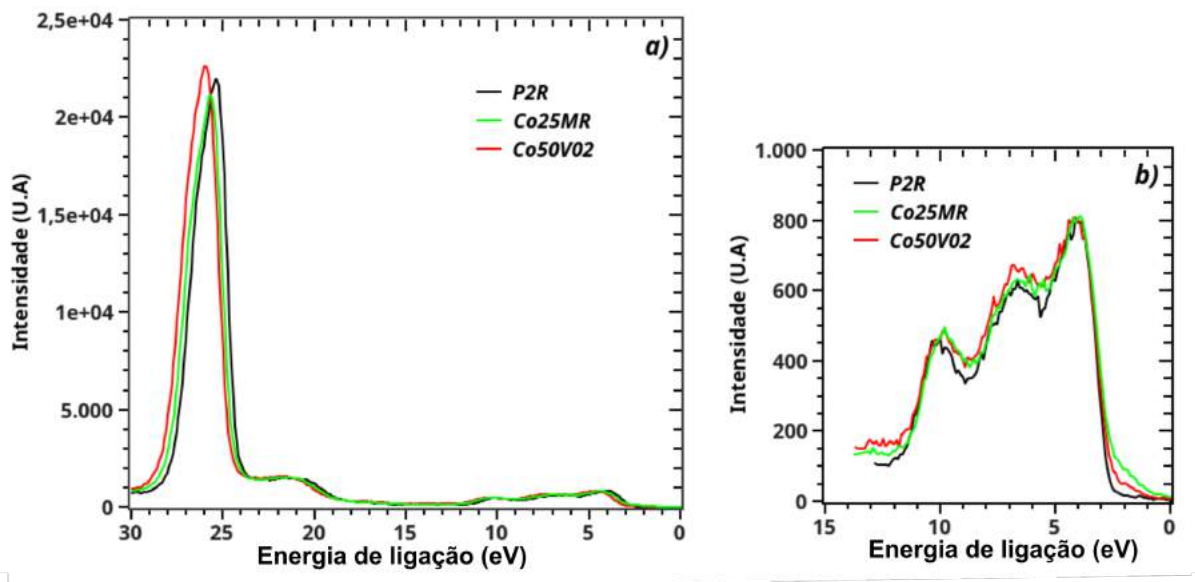


Figura 76 – Comparação dos diagramas de perda de energia para as amostras P2R, Co25MR e Co50V02: a) Recorte para energias até 30 eV; b) Banda de valência.

Como pode ser observado na figura 76-a, os perfis dos espectros são bem semelhantes. Esse comportamento que se assemelha com o ocorrido na comparação do $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ com a amostra sem dopagem (figura 47-a). Devido às variações da função trabalho dos materiais associadas às diferenças de composição, as curvas de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ estão deslocadas de, no máximo, 0,5 eV em relação à curva da amostra P2R. Como já citado, as contribuições entre 24 e 30 eV se referem aos elétrons 4d do Sn, o relevo entre 17 e 24 eV associado ao O 2s e a banda de valência está entre 2 e 12 eV. As diferenças entre o pico mais intenso da BV e o pico Sn 4d se mostraram compatíveis para o SnO_2 , com em 21,4 e 21,3 eV para as amostras Co25MR e Co50V02, respectivamente. No caso das bandas de valência das amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ (figura 76-b), que foram alinhadas para um melhor contraste, pode-se notar a manutenção das semelhanças. Neste caso, as diferenças na região do topo de valência podem ser consideradas como uma informação de grande relevância nessas curvas, considerando que os estados associados ao dopante tendem a se concentrar nessa região. Desta forma, como pode ser visto na figura 76-b, há diferenças entre as curvas de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ e a medida para a amostra P2R na região entre 1 e 3 eV (topo da BV), indicando a presença de contribuições que não foram detectadas para a amostra sem dopagem. A discussão desses resultados será feita junto com a apresentação dos resultados dos cálculos de DFT (Seção 5.2.9).

5.2.7 Medidas Ópticas

A medidas de reflexão e transmissão na região UV-VIS das amostras representativas de SnO₂:Co são mostradas na (figura 77-a), cujo resultado corrobora com o observado para as amostras de SnO₂ sem dopagem e dopada com Ni, ou seja, uma subida brusca nas curvas de transmissão por volta de 0,3 μm e um padrão oscilante para o restante do espectro medido, com análogo acontecendo para a curva de reflexão. Mais uma vez, a baixa eficiência das redes de difração em alguma regiões da medida deixou a curva com o aspecto ruidoso. No aspecto quantitativo, as transmissões após a subida ficaram em torno de de 60% para a amostra Co25MR e 45% para a amostra Ni25U12, confirmando a redução da transmissão em função da presença de dopantes (VIDHYA; BALASUNDARAM; CHANDRAMOHAN, 2016); (MIHAIU et al., 2012); (GOPINADHAN et al., 2006); (SAYED et al., 2016). Considerando a comparação entre as duas amostras, a diferença na intensidade das transmissões está associada às diferenças de espessura entre os filmes (figura 74).

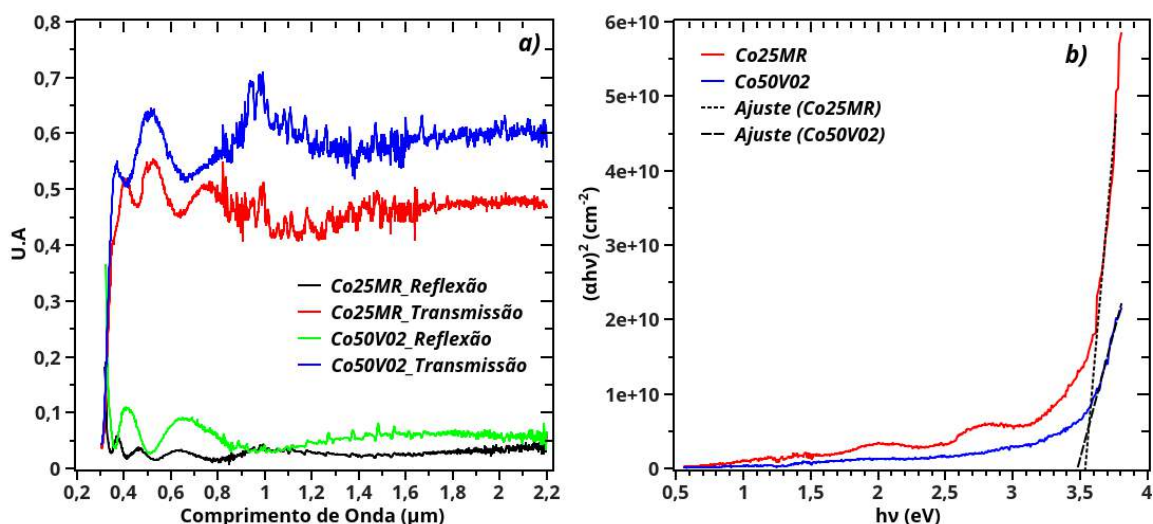


Figura 77 – Propriedades ópticas das amostras de SnO₂:Co: a) Curvas de reflexão e transmissão; b) Determinação do gap a partir de da absorção do filme

As energias de gap, estimadas através do método óptico (figura 77-b), ficaram em 3,54 eV (Co25MR) e 3,48 eV (Co50V02), mantendo o comportamento obtido com as amostras de SnO₂:Ni, ou seja, grande concordância com o valor típico do gap para o SnO₂, (3,60 eV), além da redução do gap com a presença do dopante. Essa redução do gap com a inserção de Co como dopante está de acordo com alguns trabalhos na literatura (SAYED et al., 2016); (ALI et al., 2015); (HAYS et al., 2005).

5.2.8 Magnetismo

As amostras de SnO₂:Co também passaram por uma caracterização magnética. No primeiro momento, foram avaliadas as magnetizações em função do campo aplicado

nas temperaturas de 10K e 300K (figura 78). No caso específico das medidas a 300 K, a componente diamagnética foi retirada da curva, como feito para a amostra as outras amostras caracterizadas neste trabalho. Para uma melhor compreensão das características magnéticas do filme, alguns parâmetros relevantes das curvas de histerese foram compilados na tabela 25.

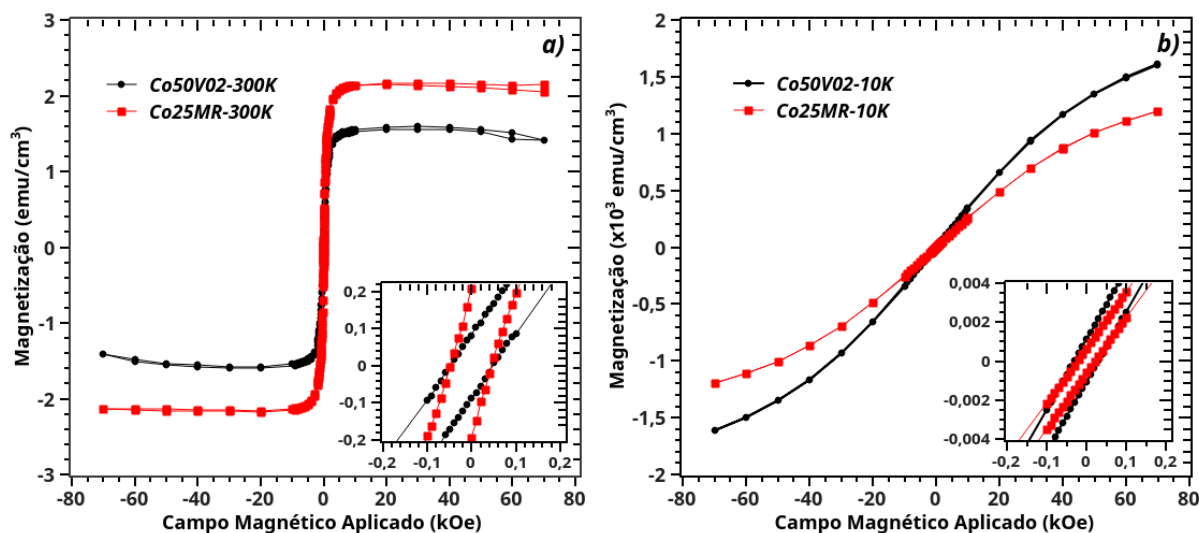


Figura 78 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$: a) temperatura 300 K; b) temperatura 10 K.

Tabela 25 – Características das curvas de histerese para as medidas magnéticas em função do campo aplicado realizadas na amostras de $\text{SnO}_2:\text{Ni}$.

Amostra	Temperatura (K)	H_c (Oe)	M_R (emu/cm^3)	M_S (emu/cm^3)
Co25MR	300	60	$2,01 \times 10^{-1}$	1,57
	10	30	1,08	$1,20 \times 10^3$
CO50V02	300	50	$8,35 \times 10^{-2}$	2,16
	10	20	$6,21 \times 10^{-1}$	$1,61 \times 10^3$

Analisando as medidas a 300K (figura 78-a), observa-se que o resultado, quando comparado com o obtido para a amostra P2R (figura 31), apresentou magnetizações superiores, reforçando a indicação de que as propriedades magnéticas sofrem influência do dopante nas amostras apresentadas nessa tese. Além disso, tanto a coercividade que ficou em 60 Oe e 50 Oe, quanto a proporção da magnetização de remanência em relação à magnetização de saturação que ficaram em $\sim 13\%$ e $\sim 4\%$, para as amostras Co25MR e CO50V02, respectivamente (tabela 25), foram reduzidas em relação à amostra sem dopagem (tabela 9). Sendo assim, mais uma vez é possível indicar de um comportamento ferromagnético fraco, tendendo para o paramagnetismo. Em relação às magnetizações de saturação,

observa-se que os valores de $1,57 \text{ emu/cm}^3$ (CO25MR) e $2,16 \text{ emu/cm}^3$ (Co50V02), além de distintos, mesmo com proporções de dopantes muito próximas, revelaram-se mais altos que os encontrados nos trabalhos de Ali *et al* (ALI *et al.*, 2015), Hays *et al* (HAYS *et al.*, 2005) e Kravets e Poperenko (KRAVETS; POPERENKO, 2008), que produziram amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$. Por outro lado, os resultados para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ estão na mesma ordem de grandeza dos encontrados na nanoestrutura dopada com 5% de Co, produzida por (VERMA; KOTNALA, 2016) e no filme fino, com dopagem de 5%, depositado por pirólise de spray por (GOPINADHAN *et al.*, 2006). Mesmo com a concordância de alguns resultados da literatura, ainda é possível admitir que o magnetismo não se deve apenas à presença do dopante, onde os mecanismos que induziram as propriedades magnéticas na amostra sem dopagem também podem estar presentes, contribuindo para o resultado global.

A forte dependência das propriedades magnéticas com a temperatura, como encontrado para as outras amostras caracterizadas nesse trabalho, foi mantida (figura 78-b). Neste caso, a compatibilidade com o comportamento paramagnético é reforçada com a significativa redução da coercividade e da proporção da magnetização de remanência em relação à magnetização de saturação. Nota-se que as magnetizações de saturação chegando a $1,20 \times 10^3 \text{ emu/cm}^3$ (CO25MR) e $1,61 \times 10^3 \text{ emu/cm}^3$ (CO25MR) apresentam um aumento na ordem de 10^3 em relação às medidas a 300 K. Além disso, a influência da dopagem no magnetismo foi referendada, pois as magnetizações de saturação superaram o resultado encontrado na amostra não dopada (figura 31-b).

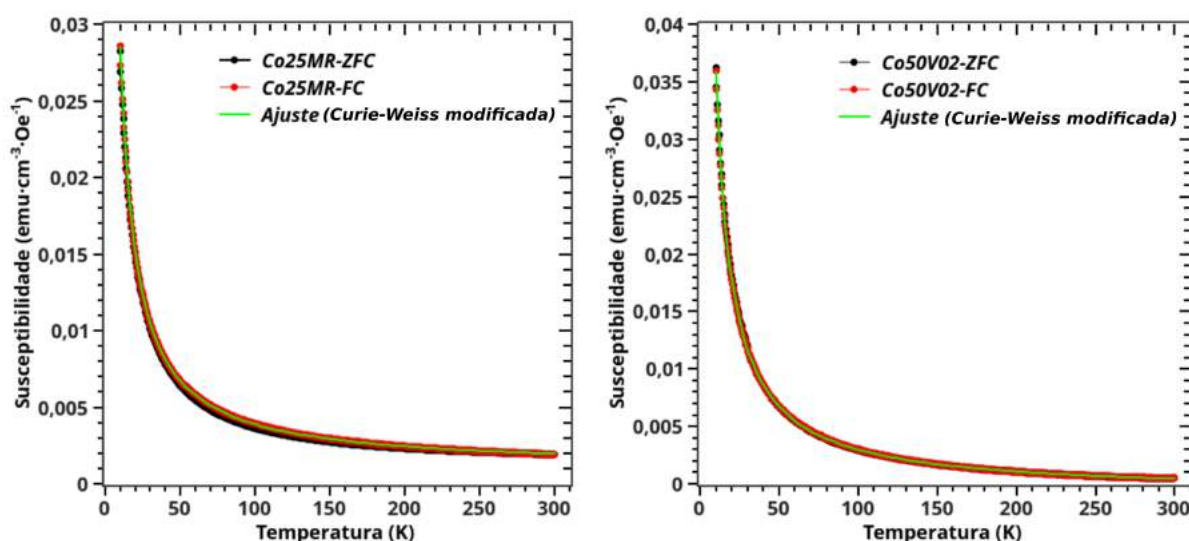


Figura 79 – Susceptibilidade obtida a partir das medidas de magnetização em função da temperatura, realizadas nos modos FC e ZFC para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$, junto com um ajuste para uma curva de Curie-Weiss modificada: a) Amostra Co25MR; b) Amostra Co25V02.

Para completar a análise comportamento magnético das amostras representativas de SnO₂:Co foram realizadas medidas da magnetização em função da temperatura, para um intervalo entre 10 e 300K, (FC) e (ZFC), com um campo de 300 Oe aplicado, cujos resultados são apresentados em termos da susceptibilidade magnética (figura 79).

Mais uma vez, não há transições que indicassem a presença efetiva de ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético dentro da faixa de temperaturas analisadas (figura 79). Além disso, no caso das duas amostras, as curvas FC e ZFC se sobrepõem, que típico do comportamento paramagnético. Observa-se também que perfil da susceptibilidade em função da temperatura é compatível com a lei de Curie para o paramagnetismo, como confirmado pelo ajuste em função da Lei de Curie-Weiss modificada (Eq. 5.1). A tabela 26 apresenta os parâmetros desse ajuste.

Tabela 26 – Parâmetros encontrados para a curva Lei Curie-Weiss modificada a partir do ajuste das susceptibilidades medida nas amostras de SnO₂:Co.

Amostra	χ_0 (emu·cm ⁻³ ·Oe ⁻¹)	C (emu·K·cm ⁻³ ·Oe ⁻¹)	Θ (K)
Co25MR	9,98 x 10 ⁻⁴	0,29	-0,58
Co50V02	-8,42 x 10 ⁻⁴	0,38	-0,46

Observa-se na tabela 26 uma comportamento análogo ao encontrado para as outras amostras caracterizadas, ou seja, a presença de χ_0 não nulos, associado à contribuições não paramagnéticas no óxido semiconductor, e temperatura de Curie-Weiss bem próxima a zero, que infere de um comportamento predominantemente paramagnético, mas com presença pouco relevante de outras contribuições antiferromagnéticas ($\Theta < 0$). No caso da amostra Co50V02, o termo χ_0 obteve um resultado negativo, que segundo Doto *et al* (DOTO *et al.*, 2015) e Hoddeson *et al* (HODDESON *et al.*, 1992) associa χ_0 à contribuições diamagnéticas. Essa associação, combinada com as outras caracterizações magnéticas, comprovam o comportamento essencialmente paramagnético da amostra.

No que diz respeito ao ordenamento magnético, Zhang e Yan (ZHANG; YAN, 2009) observou em seu trabalho com DFT que é possível encontrar o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo ou o paramagnetismo no SnO₂:Co, cuja determinação do tipo está relacionada com vacâncias de oxigênio. Relata ainda que a presença da vacância no octaedro do Co produz um forte e estável ferromagnetismo, enquanto uma vacância distante resulta em estados paramagnéticos. Como a composição das amostras representativas de SnO₂:Co acusaram uma relação [O]/[Sn] bem próxima do ideal, ou seja, poucas ou nenhuma vacâncias de O, o comportamento predominantemente paramagnético encontrado se mostrou compatível com as observações de Zhang e Yan. Além disso, a literatura apresenta trabalhos com amostras de SnO₂:Co paramagnético, como por exemplo: nanopartículas dopadas com 3% e 4% de Co (ALI *et al.*, 2015); SnO₂ em pó, com dopágens de 3, 5 e 8%

(HAYS *et al.*, 2005). Faz-se necessário salientar, que o $\text{SnO}_2\text{:Co}$ ferromagnético também é encontrado na literatura, como no caso do filme fino depositado por pirólise de spray, com dopagem de 5%, apresentado por Gopinadhan *et al* (GOPINADHAN *et al.*, 2006). A discussão sobre as características magnéticas das amostras de $\text{SnO}_2\text{:Co}$ será feita no final da próxima seção.

5.2.9 Abordagem Teórica

De forma análoga à realizada para para o $\text{SnO}_2\text{:Ni}$, cálculos para uma supercélula de SnO_2 dopada com cobalto foram realizados. Tomados o resultados dos cálculos do SnO_2 como referência, foram utilizados os mesmo parâmetros da correção de Hubbard para o Sn e O, ou seja, $U_{\text{Sn d}} = 7,7$ eV, $U_{\text{O s}} = 7,3$ eV. Para o caso do Co, foi utilizado $U_{\text{Co d}} = 3,4$ eV, que apesar de diferente do utilizado por Zhang e Yan (ZHANG; YAN, 2009), foi o mesmo aplicado para o Ni, no intuito de manter a igualdade de condições. A figura 80, mostra a DOS obtida pelo cálculo da configuração Co3.0.

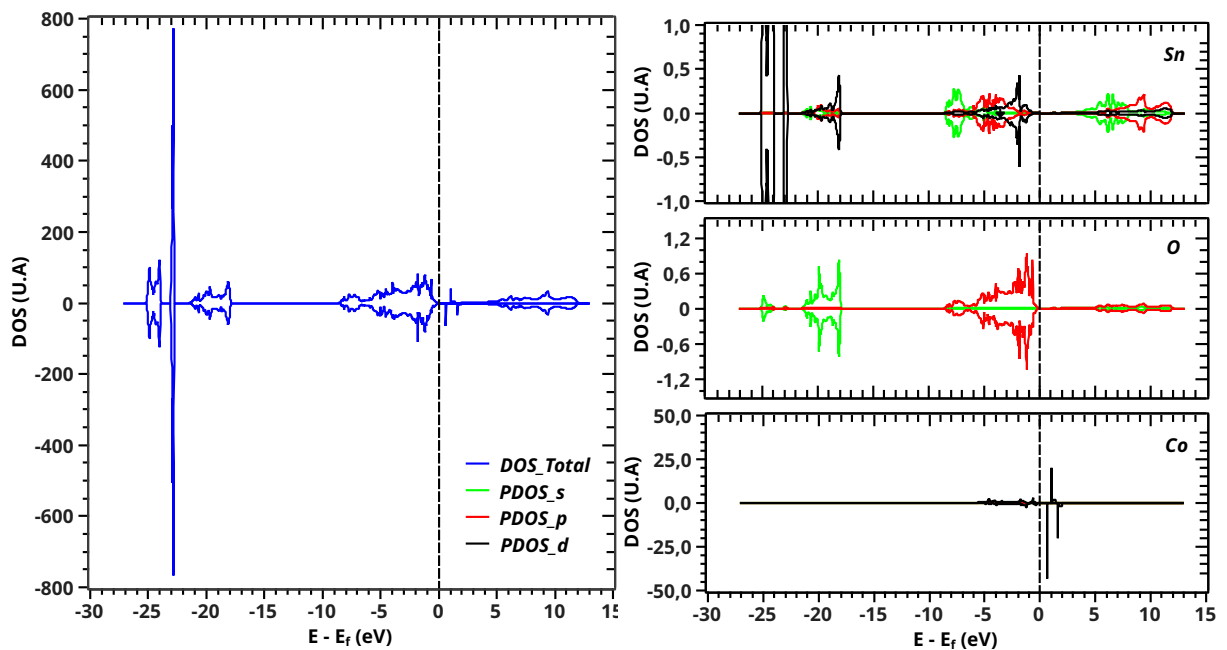


Figura 80 – DOS total e PDOS para o cálculo do $\text{SnO}_2\text{:Co}$.

Observa-se na figura 80 que a influência do Co na reorganização dos estados para o Sn e O causou um efeito parecido ao observado com a presença de Ni (figura 51). No entantanto já é possível notar a diferenças na DOS para as contribuições spin up e down. A DOS para o Co, por sua vez, exibiu contribuição mais intensa no fundo banda de condução e também bem polarizada em termos do spin. A presença desses estados Co d no fundo da banda de condução resultou na diminuição do gap para 0,6 eV, como aconteceu na configuração Ni3.0. Uma melhor visualização da polarização de spin para a configuração

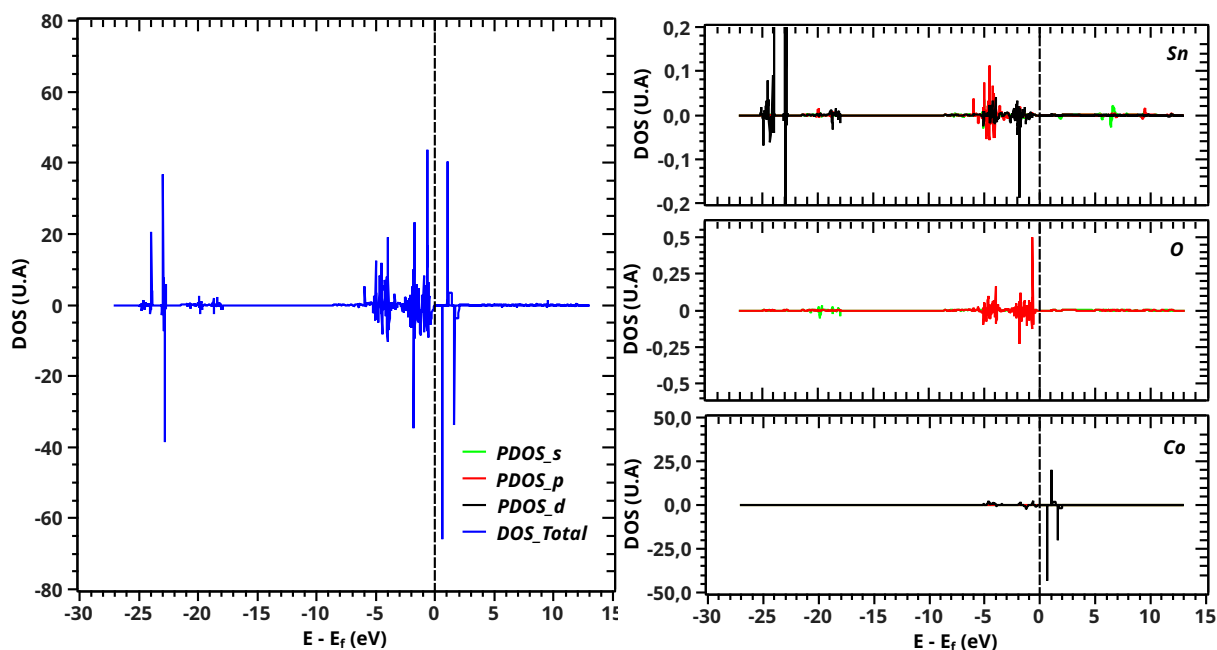


Figura 81 – Diferenças entre DOS up e DOS down na DOS total e PDOS para o cálculo do SnO₂:Co.

Co3.0 é vista na figura 81, onde é possível confirmar a magnetização do material. Verifica-se que há diferenças entre as contribuições spin up e spin down para todos os estados. Ainda assim, a contribuição mais expressiva para a magnetização do material vem dos estados Co d.

A figura 82 deixa mais clara essa observação, quando mostra a distribuição dos momentos magnéticos na supercélula, onde observa-se que grande parte da magnetização do material (em amarelo) se concentra nos estados do dopante. Também há uma magnetização evidente nos dois oxigênios ligados ao dopante na diagonal da figura.

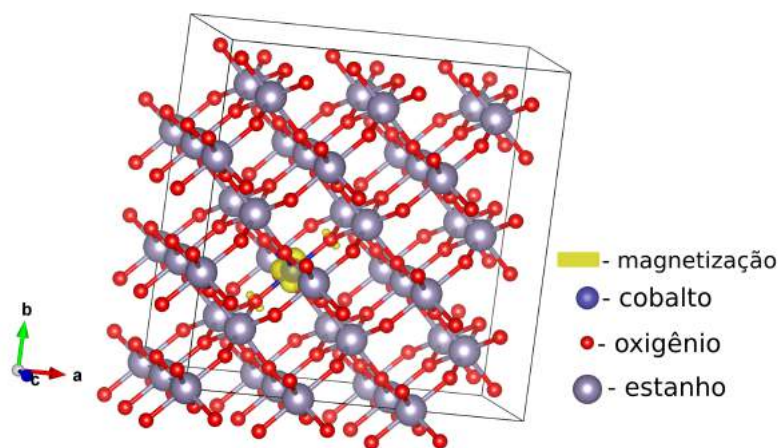


Figura 82 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de SnO₂:Co

As semelhanças com os resultados obtidos na configuração Ni3.0 também aparecem para a função dielétrica. Nota-se apenas que subida mais brusca da parte imaginária da função dielétrica começa para energias mais altas, em torno de 1,5 eV.

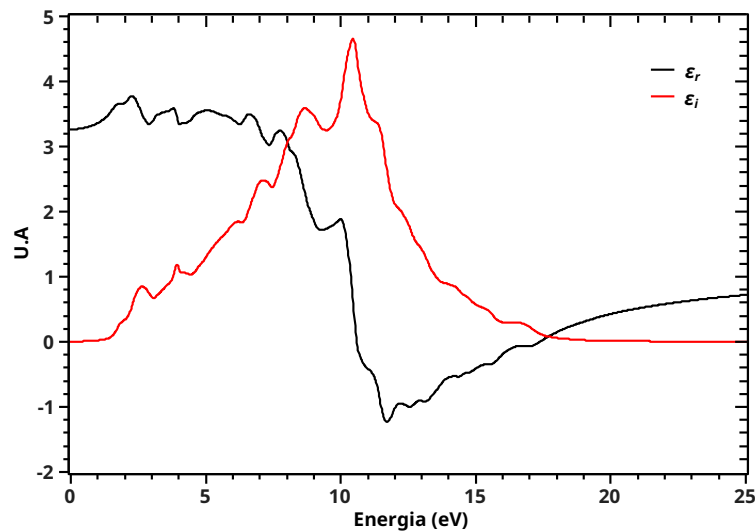


Figura 83 – Função dielétrica calculada para a configuração 2,7Co_svO.

Com a inserção de uma vacância de O, foi possível construir a configuração Co3.1, cuja DOS é mostrada na figura 84.

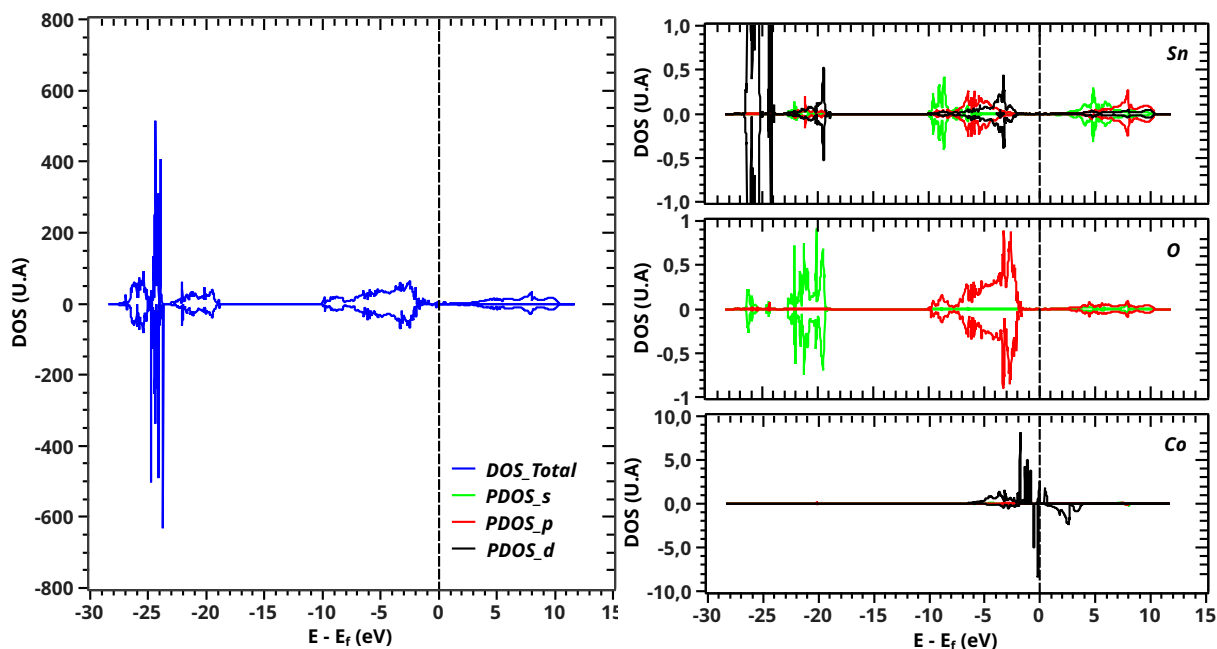


Figura 84 – DOS total e PDOS para o cálculo do SnO₂:Co

Como aconteceu na configuração Ni3.1, com a presença da vacância de O há um deslocamento do nível de Fermi. Os estados Co d passam a fazer a composição efetiva do

topo da banda de valência e o fundo da banda de condução e os estados do Sn e O passam a ocupar energias mais distantes do zero (nível de Fermi). Neste caso, há a presença de uma banda proibida na região de energia zero, configurando um pequeno gap de 0,1 eV, mas o crescimento efetivo da DOS só acontece em torno de 0,4 eV, que é representado pelo primeiro pico dos estados Co d na banda de condução.

Quando a DOS é analisada em termos da diferença entre os estados com spin up e spin down (figura 85), nota-se que os estados do dopante, na presença da vacância de O, encontram-se fortemente polarizados, combinado com uma polarização mais intensa dos estados Sn d, na composição para a diferença da DOS total.

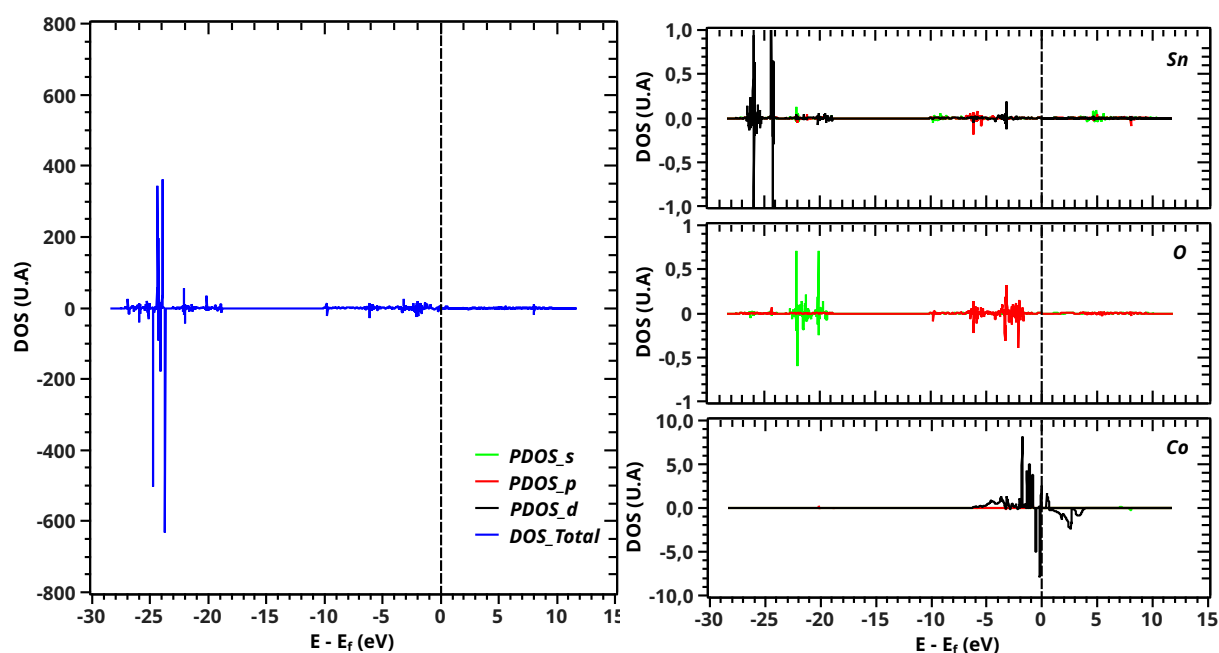


Figura 85 – Diferenças entre DOS up e DOS down na DOS total e PDOS para o cálculo do SnO₂:Co com uma vacância

A magnetização por átomo na supercélula da configuração Co3.1 pode ser vista na figura 86. Quando comparado com a configuração Co3.0, observa-se o mesmo perfil de magnetização: grande concentração (em amarelo) nos estados do dopante e uma magnetização evidente no oxigênio ligado ao dopante (na diagonal da figura). Apesar da indicação de magnetização no Sn (figura 85), a figura 86 dá indícios de que os momentos magnéticos do Sn estão distribuídos, já que o momento magnético de cada átomo em específico seja pequena comparada à obtida na supercélula.

Considerando, então, as propriedades ópticas, a configuração Co3.1 (figura 87) mostrou um perfil bem diferente dos encontrados nas outras configurações calculadas. Nota-se o pico de ressonância principal da parte imaginária está localizado por volta de 0,5 eV, com uma subida intensa já a partir do zero de energia. Observa-se, então o aparecimento de outra estrutura (compatível com um metal) antes da típica obtida para

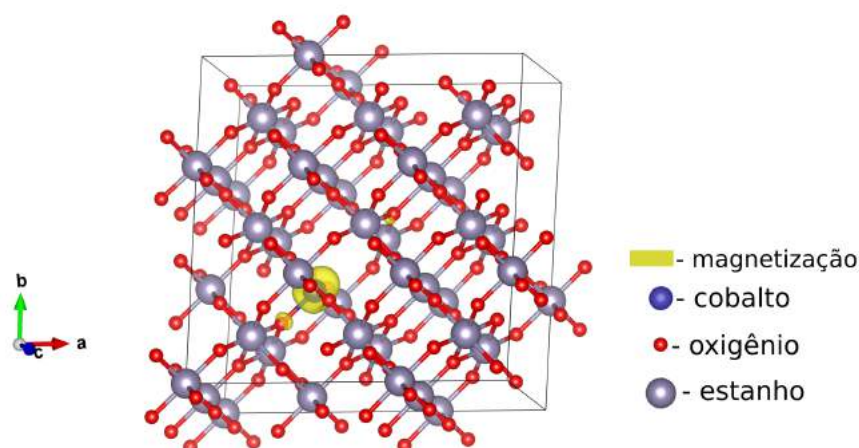


Figura 86 – Distribuição da magnetização por átomo na supercélula de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ com uma vacância de O.

as outras configurações. O crescimento dessa absorção para baixas energias tem reflexo no gap que foi notado figura 84.

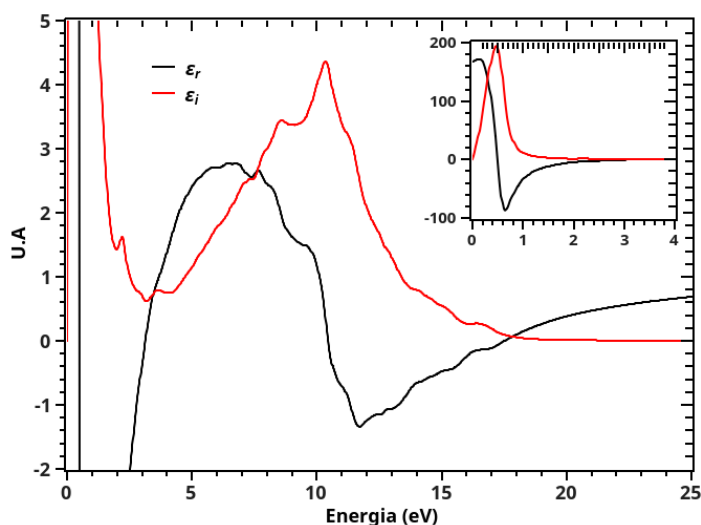


Figura 87 – Função dielétrica calculada para a configuração 2,7Co_1Vo.

Com os resultados teóricos e experimentais estabelecidos, faz-se necessário fazer um paralelo entre eles. No caso da estrutura eletrônica foram comparadas as medidas de XPS para baixas energias (entre 30 e -12 eV) das amostras Co25MR e Co5V02 com as densidades de estado para as duas configurações: Co3.0 e Co3.1 (figura 58). Como realizado no caso do $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, as medidas xps foram deslocadas para o eixo negativo de energia e a bandas de valência foram alinhadas, assim como, as intensidades das contribuições na BV também foram normalizadas entre si.

A figura 88 exibe as curvas de XPS contornando as DOS, mostrando a concordância

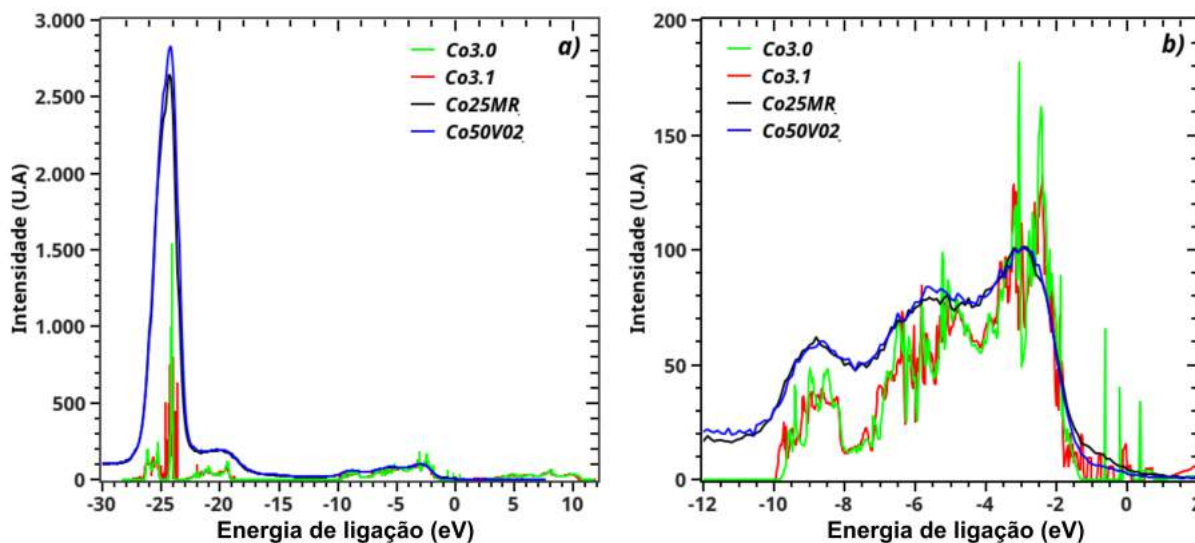


Figura 88 – Comparação entre a medida XPS para a amostra Co25MR e Co25V02 e a DOS total para as configurações Co3.0 e Co3.1: a) faixa de energia entre -30 e 12 eV; b) região da banda de valência.

entre os resultados teóricos e experimentais. Na região da banda de valência (figura 88-b) também há um acordo entre as curvas teóricas e experimentais. No entanto, o comportamento no topo da banda de valência, na região entre e -2 e 0 eV, revela uma melhor concordância da curva associada à configuração Co3.1, ou seja, o SnO₂:Co com uma vacância de O. A DOS da configuração Co3.1 tem contribuições de menor intensidade após a queda brusca em -2 eV, preenchendo a região até o zero de energia, condizente com as suaves descidas das curvas experimentais nessa região. Por outro lado, as contribuições da configuração Co3.0 na mesma região, resumem-se a 3 picos espaçados, que inclusive estão relacionados com contribuições localizadas na banda de condução (figura 84), mas ficaram localizadas desta forma por conta do alinhamento feito para análise. Tendo em vista que a XPS não detecta informação da banda de condução, esses três picos não seriam descritos pela curvas experimentais, o que torna a configuração Co3.0 menos compatível com os resultados experimentais do que a Co3.1. Com base nas informações supracitadas pode-se inferir que os filmes de SnO₂:Co apresentam uma contribuição dos elétrons Co d no topo da banda de valência, e que há a presença de vacâncias no semiconductor. No caso específico da amostra Co50V02, apesar de não haver detecção do Co por XPS (tabela 22), há também a presença de informações no topo da banda de valência, que podem estar relacionadas com quantidades pequenas do dopante que não foram quantificadas.

Com o mesmo procedimento feito para as outras amostras caracterizadas, foi possível determinar as curvas de reflexão e transmissão teóricas, que por sua vez, forma contrastadas com as medidas as experimentais de reflexão e transmissão da amostras representativas de SnO₂:Co. Tais resultados são mostrados na figura 89.

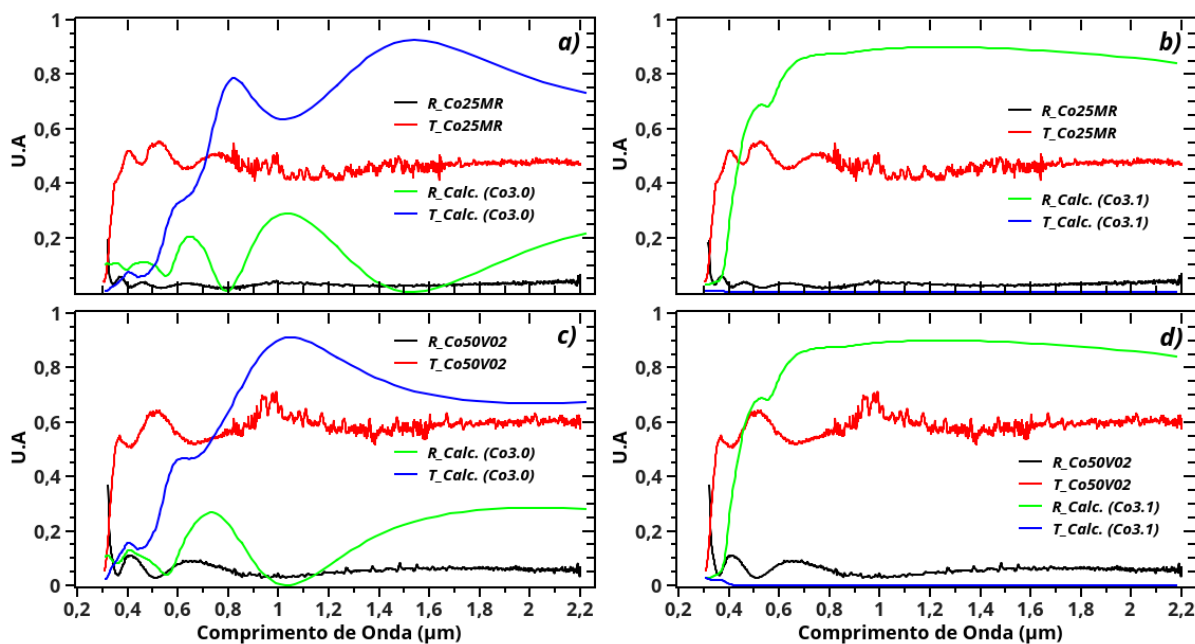


Figura 89 – Comparação das medidas de reflexão e transmissão para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ com as curvas teóricas: a) configuração Co3.0; b) configuração Co3.1.

Como o gap do material tem influência direta sobre as propriedades ópticas do semiconductor, pode-se confirmar, na figura 59, a incompatibilidade entre o gap associado à medida óptica e o gap obtido pela simulação com DFT. No caso da comparação com os dados experimentais com os resultados ópticos obtidos via a configuração Co3.0, nota-se a subida tardia das curvas teóricas, por conta do pequeno gap. Por outro lado, a configuração Co3.1m que apresentou um comportamento típico de metal (sem gap) prevê um filme refletor para praticamente toda a região do espectro visível e UV analisado. Tais observações ratificam a descrição errônea do gap obtido nos cálculos, prejudicando a abordagem óptica teórica drasticamente.

Um quadro comparativo das propriedades magnéticas $\text{SnO}_2:\text{Co}$ é mostrado na tabela 27. Para isso, as magnetizações das amostras representativas medidas a 10 K foram convertidas em unidades de μ_B/Co , assumindo $n = 1$ e $A = 58,9$ g/mol na Equação 5.3.

Tabela 27 – Magnetizações para o $\text{SnO}_2:\text{Co}$ obtidas via DFT ou determinadas experimentalmente.

	Calculado			Experimental		
	Co3.0	Co3.1	Ref. ¹	Co25MR	Co50V02	Ref. ²
$M_{\text{SC}} (\mu_B/\text{Co})$	0,94	2,81	2,93	2,44	2,04	2,37

¹ (ZHANG; YAN, 2009);

² (LIU; SUN; YU, 2007);

Para contextualizar as análises, faz-se necessário salientar que o calculo realizado por Zhang e Yan (ZHANG; YAN, 2009) tem configuração análoga ao executado neste trabalho para o $\text{SnO}_2\text{:Co}$, ou seja, uma supercélula com dopagem de $\simeq 2,8\%$ e vacância de O próxima ao Co. Além disso o filme produzido por Liu, Sun e Yu (LIU; SUN; YU, 2007) tem 6,4 %at., mas não determina a proporção da dopagem. Voltando para a análise, observa-se há uma concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Separando por grupos, percebe-se que há uma excelente concordância entre o cálculo com a configuração Co3.1 e o resultado de Zhang e Yan. No caso da configuração Co3.0, que não considera vacâncias de O, há uma discrepância, mas já foi observado que esta não é a mais adequada para descrever os resultados experimentais desse trabalho. No contexto experimental, a excelente concordância também é notada entre os resultados da amostra CO25MR e o publicado por Liu, Sun e Yu. Porém a amostra Co50V02 apresentou magnetização mais baixa, que pode estar associada ao seu comportamento essencialmente paramagnético, como observou Zhang e Yan.

Apesar das concordâncias em relação aos momentos magnéticos, há uma divergência em relação ao comportamento magnético, pois as referências associam esses resultados a um ordenamento ferromagnético, enquanto as amostras representativas dopadas com cobalto indicam um comportamento com domínio paramagnético. Tanto os resultados obtidos, quanto as referências indicam que o mecanismo para a magnetização obtida está associado com as vacâncias de oxigênio. O que resta a esclarecer é qual tipo de interação há nos estados desemparelhados que estão gerando o magnetismo. Retomando os resultados experimentais, a figura 79 apresentou medidas de magnetização em função da temperatura que não chegaram até ~ 0 K. Nesse intervalo, poderia existir algum tipo de transição que indicasse, por exemplo, que a amostras são ferromagnéticas, com temperatura de Curie abaixo de 10K. A presença de magnetização de remanência e o campo coercitivo não nulos, referendam isso. Outro fator preponderante é a distribuição de cobalto no filme. As figuras 72 e 73 ilustram uma distribuição de cobalto por toda superfície analisada, mas com regiões de acúmulo de Co, que poderiam funcionar como agregados magnéticos. Tais estruturas são caracterizadas por reforçar o magnetismo, levando o comportamento paramagnético para o superparamagnético, permitindo alcançar os níveis de magnetização comparáveis aos resultados ferromagnéticos. Liu, Sun e Yu, inclusive, relataram que a origem do magnetismo em óxidos dopados com metais de transição ainda passa por debates devido à presença dessas estruturas. No entanto, para o caso das amostras Co25MR e Co50V02, a magnetização de remanência e o campo coercitivo não nulos não são condizentes com o superparamagnetismo. Desta forma, o esclarecimento do comportamento magnético das amostras de $\text{SnO}_2\text{:Co}$ desse trabalho não foi possível, onde conjunção das caracterizações leva a uma indicação de comportamento entre o paramagnetismo e o ferromagnetismo fraco. Neste caso, a definição ainda depende de um estudo experimental mais profundo, além de uma melhor descrição dos defeitos e comportamento magnético a baixas temperaturas.

6 Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho foram produzidos filmes finos de SnO₂ sem dopagem, dopado com níquel ou dopado com cobalto, utilizando a pirólise de spray como técnica. Como essa metodologia de deposição já era utilizada para a fabricação de SnO₂ dopado com flúor no LabMat, a técnica foi aprimorada, permitindo a fabricação dos filmes dopados com outras espécies químicas. Com a inserção da movimentação do substrato foi possível a melhora na uniformidade dos filmes. Além disso, a deposição com a cúpula fechada solucionou o problema da contaminação do laboratório com os reagentes tóxicos e impediu que a turbulência do exaustor interferisse no fluxo do spray em direção ao substrato. Tais iniciativas, refletiram na melhoria dos filmes produzidos.

Para avaliação das características dos filmes produzidos e as eventuais mudanças relacionadas à presença de dopantes, foram depositados filmes SnO₂ sem dopagem, cuja amostra P2R foi levada para a caracterização. Para essa amostra, as caracterizações indicaram relação [O]/[Sn] próxima do ideal, mas indicando a presença de vacâncias de oxigênio, confirmadas com as medidas de espectroscopia Ramam. O problema da presença de cloro, oriundo das substâncias precursoras, também foi detectado na amostras. A deposição da fase SnO₂ foi confirmada nas análises de espectroscopia Ramam, XPS e DRX, que combinada com a caracterização morfológica, mostrou a produção de um filme uniforme, com a presença de poucos cristalitos ressaltando à superfície do filme. A reunião desses fatores indica que a técnica empregada no labMat é eficaz para produzir filmes finos de SnO₂.

A presença de defeitos e impurezas na estrutura da amostra P2R exerceu influencia sobre as características elétricas e magnéticas. O filme apresentou resistividade de $\sim 10^{-2} \Omega cm$ que pode ter relação com as vacâncias de O, mas que é essencialmente gerada para presença do cloro no semicondutor. No entanto, os defeitos estruturais, principalmente as vacâncias de oxigênio, tiveram influencia fundamental na manifestação do magnetismo no SnO₂ sem dopagem. Neste caso, a amostra P2R apresentou magnetização intensa à baixa temperatura, mas que por apresentar pequeno campo coercitivo e baixa magnetização de remanência, pode ser entendido como ferromagnetismo fraco. Por outro lado, mesmo com os defeitos, as propriedades magnéticas permaneceram as típicas encontradas para o SnO₂, ou seja, filme com alta transmissão no visível e infravermelho próximo e gap por volta de 3,6 eV. Diante disso, como a técnica é propícia à presença de defeitos, a pirólise de spray se mostrou uma proposta eficaz para produzir filmes de SnO₂ com propriedades magnéticas, mesmo sem a presença de dopantes com essa finalidade.

Como a literatura relatava a manifestação do magnetismo no SnO₂ quando dopado

com metais de transição, deposições com substâncias precursoras com diferentes concentrações de Ni e Co foram realizadas. Na tentativa de avaliar qual a influência dos dopantes no filme, o processo de fabricação foi pensado de uma forma que os parâmetros de deposição (exceto a substância precursora) fossem mantidos. No entanto, devido às características da substância precursora com a presença dos dopantes, foi necessária a mudança na temperatura de deposição, reduzida de 460 °C na amostra P2R, para 450 °C nas amostras de SnO₂:Ni que foram analisadas e 400 °C nas de SnO₂:Co. Mesmo com o ajuste da temperatura, as análises de composição indicaram dificuldades na inserção dos dopantes nos filmes de SnO₂, onde as iniciativas de alterar os reagentes e algumas características da deposição não surtiram efeito, cujo resultado foi a produção de filmes dopados com Ni no máximo a 6% e Co a 3%, mesmo com concentrações atômica na solução chegando 50% da massa de Sn. Esses resultados indicam que é preciso fazer um estudo mais cuidadoso de cada parâmetro de deposição, na finalidade de avaliar onde se estabelece a dificuldade da inserção dos dopantes no filme, permitindo assim o controle da dopagem. Além disso, morfologia dos filmes dopados, mesmo com o ajuste das temperaturas, também sugeriu problemas na pirólise. As estruturas sobressalentes sobre o plano dos filmes são resultado de uma pirólise realizada fora da temperatura ideal, referendando a necessidade do estudo mais cuidadoso. Faz-se necessário salientar que mesmo com as estruturas sobressalentes, que são formadas por pelo mesmo material do filme, há uma boa distribuição das espécies químicas no óxido semicondutor.

Abordando em específico as amostras de Ni, a pirólise também levou à dopagem indesejada com cloro, além de manter as vacâncias de O, mais presente na amostra Ni25_1. Tratando da dopagem, a relação $\frac{[Ni]}{[Ni]+[Sn]}$ com 15,3% (XPS) e 2,43% (EDS) se mostrou muito diferente na amostra Ni25U12, enquanto na amostra Ni25_1 ficou em torno de 6% para as duas técnicas. Essa diferença na concentração do dopante pode estar associada ao depósito de algum subproduto de Ni, durante o resfriamento, que estava suspenso na atmosfera. Onde o fato das substâncias precursoras para os dois filmes apresentarem diferenças justifica a o acontecimento em apenas uma amostra.

Em relação à caracterização estrutural, as medidas de DRX confirmaram a fabricação do SnO₂, mas houve uma notória redução de cristalinidade, além de uma mudança de textura. Esse fato, combinado com a menor espessura obtida para os filmes de Ni, impediu que a espectroscopia Ramam retirasse informações sobre os defeitos estruturais. Faz-se necessário salientar que a uma melhor descrição dos defeitos estruturais nos filmes permitiriam uma melhor compreensão das propriedades magnéticas encontradas.

Quanto às propriedades elétricas e ópticas, a dopagem gerou a redução da resistividade, sem mudar o tipo de portador, além da redução das transmissões, ainda que apresentando diminuição das espessuras. Sobre o gap, a dopagem foi pouco influente, gerando apenas uma sensível redução.

A inserção do Ni no SnO₂ fortaleceu a magnetização do semicondutor em relação à amostra sem dopagem, como esperado. Neste caso, a forte dependência com a temperatura foi notada comparando as medidas a 300 K com as realizadas a 10 K. Apesar do típico comportamento ferromagnético para o SnO₂:Ni, as susceptibilidades magnéticas, associadas à medida FC apresentaram um comportamento compatível com a Lei de Curie-Weiss, onde a um ajuste com uma versão modificada dessa Lei, apresentou contribuição não paramagnética diferente de zero e temperaturas de Curie próximas a zero. Tais fatores, combinados com o fato de não apresentar nenhuma transição para um ordenamento específico, levariam a indicação de um comportamento paramagnético nos filmes. No entanto, como observado para a amostra P2R, a presença de um pequeno campo coercitivo e baixa magnetização de remanência, e a possibilidade da existência de uma transição para temperaturas abaixo de 10 K, direciona a interpretação do comportamento magnético para um ordenamento ferromagnético fraco. Esses resultados confirmam a eficácia da pirólise de spray na fabricação de filmes dopados com propriedades magnéticas associadas ao dopante.

Em relação às amostras de SnO₂:Co, a presença cloro também foi detectada e a relação [O]/[Ni] se manteve em torno do ideal. No entanto, as discrepâncias na relação $\frac{[Co]}{[Co]+[Sn]}$ entre as duas técnicas utilizadas para a avaliação da composição, foram vistas para as duas amostras. Enquanto a proporção de dopante para o Co25MR ficou em 7,51% (XPS) e 2,81% (EDS), mostrando um comportamento análogo à amostra Ni25U12, o resultado para a amostra Co50V02 não apresentou detecção de Co por XPS e teve uma dopagem de 3,15% (EDS). No caso da última amostra, a ausência do dopante nas regiões mais superficiais tem origem desconhecida, ratificando a necessidade do estudo cuidadoso em relação ao processo de deposição.

As diferenças também apareceram na morfologia. A amostra Co25MR apresentou uma mudança da forma de agregação dos cristalitos, formando polígonos bem definidos, que refletiu na textura e conseqüentemente no aumento da resistividade. Por outro lado, a amostra Co50V02 apresentou comportamento semelhante ao encontrado para as amostras dopadas com Ni. Essa mudança morfológica na amostra Co25MR, pode ter relação com o recozimento, pois as outras amostras dopadas não passaram por esse tratamento e convergiram para morfologias semelhantes, indicando que o estudo da influência do tratamento térmico é necessário.

Em relação às propriedades ópticas, as amostras SnO₂:Co obtiveram redução das transmissões e sensível redução do gap, como ocorrido com o SnO₂:Ni. Evidenciando a influência pouco significativa da dopagem com baixas concentrações de Co ou Ni nas propriedades ópticas dos filmes.

Como ocorrido no caso das amostras de SnO₂:Ni, a dopagem com o Co fortaleceu a magnetização do semicondutor em relação à amostra sem dopagem, mantendo a forte dependência com a temperatura. Neste caso, a análise da magnetização em função da

temperatura mostrou um comportamento mais próximo do paramagnetismo do que o encontrado para as amostras dopadas com Ni. No entanto, apesar de menos intensos, ainda há a presença do campo coercitivo e magnetização de remanência não nulos, combinado com a possibilidade da existência de uma transição para temperaturas abaixo de 10 K. Fatores esses, que não permitem decidir sobre a interpretação do comportamento magnético, ou seja, há um ordenamento ferromagnético fraco ou um paramagnetismo com contribuições ordenadas. No entanto, mesmo com essa indefinição, constata-se a eficácia da pirólise de spray na fabricação de filmes dopados com propriedades magnéticas associadas ao dopante.

No que tange às propriedades magnéticas dos filmes dos filmes produzidos nesse trabalho, observa-se que um estudo mais adequados dos defeitos poderia resultar em uma melhor compreensão dos resultados, elucidando quais os mecanismos que geraram o magnetismo na amostra sem dopagem e também explicando a tendência do paramagnetismo em detrimento do típico ordenamento ferromagnético para as amostras dopadas. Tais observações indicam que ainda há muita informação que pode ser coletada dessas amostras, além de muitas características a serem entendidas.

Os cálculos realizados nesse trabalho, em específico para o SnO_2 não dopado, levaram a resultados condizentes com a literatura e com a caracterização experimental. Com a utilização da correção de Hubbard foi possível construir a configuração GGA2, caracterizada pela excelente concordância com a amostra sem dopagem depositada neste trabalho. Essa descrição teórica, permitiu esclarecer sobre a configuração eletrônica do filme, além de como se estabelece as propriedades ópticas. Fomentando uma compreensão mais sólida sobre as propriedades SnO_2 . No entanto, ainda se faz necessário um estudo mais detalhado em termos dos defeitos e sua respectiva influência sobre as propriedades dos filmes. Desta forma, os mecanismos que levaram às mudanças das propriedades caracterizadas experimentalmente serão melhor descritos.

Para os cálculos considerando a dopagem, a concordância teórico-experimental foi mantida para as propriedades eletrônicas, cuja análise da banda de valência, comparada com as medidas de XPS, permitiu esclarecer como o dopante se configura na distribuição eletrônica do material e, além disso, qual o papel da vacância de oxigênio nessas propriedades. No entanto, os problemas relacionados aos gap obtidos, refletiram diretamente na composição das curvas de reflexão e transmissão, gerando uma incompatibilidade entre os resultados teóricos e experimentais. Isso indica, mais uma vez, que se faz necessário um estudo mais detalhado dos defeitos, tomando como base as características dos filmes produzidos, permitindo avaliar quais os problemas que levaram a essa incompatibilidade. Faz-se necessário ressaltar que os problemas na descrição do gap são típicos para o DFT utilizando aproximações do tipo LSDA, mesmo com correção de Hubbard para o termo de troca e correlação, indicando que a solução para a incompatibilidade pode estar relacionada com mudanças mais significativas na metodologia de cálculo. Por outro lado, na descrição

das propriedades magnéticas, os cálculos se mostraram compatíveis com os resultados da literatura, assim como os obtidos para as amostras dopadas, onde a relação entre o dopante e as vacâncias de O foi confirmada como o fator preponderante para o magnetismo. Desta forma, fica ratificada a necessidade de um estudo mais profundo sobre os defeitos no SnO₂ tanto no âmbito experimental, quanto teórico.

Contudo, a tarefa de produzir e caracterizar filmes finos de SnO₂ dopados com metais de transição foi executada com sucesso, mostrando que a presença desses dopantes tem influência sobre as propriedades magnéticas, tão importantes na perspectiva da spintrônica. A pirólise de spray, que é uma técnica simples e barata, se mostrou eficaz na perspectiva de produzir esses filmes, mas ainda precisa ser aprimorada para o controle das propriedades dos filmes, principalmente em relação à proporção da dopagem. Em relação aos cálculos, utilizar essa ferramenta permitiu um melhor entendimento das propriedades do semicondutor, atuando como agente esclarecedor das características dos filmes produzidos. Além disso, o cálculo via DFT tem consolidado potencial para indicar quais os possíveis propriedades de qualquer material de interesse, tornando-se um guia dentro das perspectivas experimentais.

Apesar de cumprir o objetivo de produzir e caracterizar filmes finos de SnO₂ dopados com metais magnéticos, ainda há muito o que fazer dentro dessa linha de pesquisa. Em relação à produção dos filmes, a bancada precisa passar por melhorias, para uma melhor controle da temperatura, melhorias na fabricação do spray e consequentes avanços nas características morfológicas. Um estudo sobre as substâncias precursoras e sua dinâmica na pirólise se faz necessário para resolver o problema do controle da dopagem e permitir a produção filmes com uma grande variedade de dopantes e concentrações, além de, em paralelo, tentar solucionar o problema da dopagem indesejada com cloro, presente na configuração da pirólise de spray utilizada no LabMat. Com os filmes produzidos, avaliar os efeitos do tratamento térmico sobre as amostras e fazer um estudo sistemático dos defeitos apresentados nos filmes. E em relação aos cálculos montar configurações mais compatíveis com as características dos filmes produzidos, com a finalidade de uma melhor descrição teórica das propriedades determinadas experimentalmente. Com as iniciativas supracitadas espera-se o aprimoramento da técnica experimental utilizada no LabMat, com a perspectiva de ter um laboratório que possa corresponder aos anseios da spintrônica, no sentido de produzir, caracterizar e modelar semicondutores com propriedades magnéticas.

Referências

- ABDELKRIM, A. et al. Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, v. 127, n. 5, p. 2653–2658, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 46, 54, 59 e 76.
- AJILI, M.; CASTAGNE, M.; TURKI, N. K. Spray solution flow rate effect on growth, optoelectronic characteristics and photoluminescence of SnO₂:F thin films for photovoltaic application. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, v. 126, n. 7-8, p. 708–714, 2015. Citado na página 30.
- AKGUL, F. A. et al. Structural and electronic properties of SnO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 579, p. 50–56, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 73.
- ALI, A. et al. Structural, optical, Induced ferromagnetism and anti-ferromagnetism in SnO₂ nanoparticles by varying cobalt concentration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 391, p. 161–165, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 31, 132, 135, 137 e 138.
- ALMEIDA, R. M. V. de S. *Investigação das propriedades optoeletrônicas de compostos de baixa dimensionalidade usando a teoria do funcional da densidade: ZnO e Al₂C puros e funcionalizados*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Bahia, 2017. Citado na página 65.
- ammrf. *Quantitative EDS*. 2014. Disponível em: <<http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/quantitative/>>. Acesso em: 10 de março de 2018. Citado na página 53.
- ARAGÓN, F. et al. Structural and magnetic properties of pure and nickel doped SnO₂ nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 49, p. 496003, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 95, 104, 106 e 107.
- ARAI, T. The study of the optical properties of conducting tin oxide films and their interpretation in terms of a tentative band scheme. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 15, n. 5, p. 916–927, 1960. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.
- ARCHER, P. I. et al. Low-temperature activation and deactivation of high-Curie-temperature ferromagnetism in a new diluted magnetic semiconductor: Ni²⁺-doped SnO₂. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 41, p. 14479–14487, 2005. Citado na página 107.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 21, 35, 38 e 41.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. *Handbook of clay science*. [S.l.]: Elsevier, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 58.
- BITTENCOURT, C. et al. Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO₂ sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 97, n. 1, p. 67–73, 2004. Citado na página 78.

- BITTENCOURT, R. A. *Magnetismo em dióxido de estanho dopado com níquel*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2013. Citado 14 vezes nas páginas 9, 21, 30, 50, 65, 79, 83, 90, 102, 106, 108, 113, 114 e 121.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. Citado na página 65.
- BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. [S.l.]: OUP Oxford, 2001. (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics). Citado 5 vezes nas páginas 21, 35, 36, 38 e 40.
- BORGES, P. D. *Propriedades Físicas do SnO₂: defeitos, impurezas, ligas e super-redes*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 21, 30, 65, 81, 83, 84 e 85.
- BRADFORD, P. *The aggregation of iron oxide nanoparticles in magnetic fields*. Tese (Doutorado) — University of Birmingham, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 9, 34, 35, 41 e 42.
- BURKE, K.; PERDEW, J. P.; WANG, Y. Derivation of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional. In: *Electronic Density Functional Theory*. [S.l.: s.n.], 1998. p. 81–111. Citado na página 27.
- BURKE, K.; PERDEW, J. P.; WANG, Y. Derivation of a generalized gradient approximation: The pw91 density functional. In: *Electronic Density Functional Theory*. [S.l.]: Springer, 1998. p. 81–111. Citado na página 65.
- CANESTRARO, C. D.; ROMAN, L. S.; PERSSON, C. Polarization dependence of the optical response in SnO₂ and the effects from heavily F doping. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 23, p. 6301–6304, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 84 e 86.
- CHANG, G. et al. Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in undoped SnO₂ thin films. *Physical Review B*, v. 85, n. 16, p. 165319, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 79.
- CHEN, C. et al. Microstructural properties and carrier transport mechanism in Bi-doped nanocrystalline SnO₂ thin films. *Results in physics*, v. 7, p. 2588–2593, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 74.
- CHO, Y. et al. Full range optical and electrical properties of Zn-doped SnO₂ and oxide/metal/oxide multilayer thin films deposited on flexible PET substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 694, p. 217–222, 2017. Citado na página 101.
- CHOPRA, K.; MAJOR, S.; PANDYA, D. Transparent conductors — a status review. *Thin solid films*, v. 102, n. 1, p. 1–46, 1983. Citado na página 20.
- CHOUDHURY, S. et al. Facile synthesis of SnO₂ thin film by spray pyrolysis technique, investigation of the structural, optical, electrical properties. *Materials Today: Proceedings*, v. 3, n. 6, p. 1609–1619, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.
- COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 33.

- CORNELISSEN, L. et al. Spin-current-controlled modulation of the magnon spin conductance in a three-terminal magnon transistor. *Physical review letters*, v. 120, n. 9, p. 097702, 2018. Citado na página 19.
- DAVAZOGLOU, D. Optical properties of SnO₂ thin films grown by atmospheric pressure chemical vapour deposition oxidizing SnCl₄. *Thin Solid Films*, v. 302, n. 1-2, p. 204–213, 1997. Citado na página 44.
- DAVID, D. et al. Fabrication and characterization of transparent conductive Tin-oxide films obtained by spray pyrolysis for solar energy conversion. In: *24th Scientific Conference on Energy and the Environment*. Opatija, Croatia: [s.n.], 2014. Citado 3 vezes nas páginas 76, 77 e 101.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.: s.n.], 2007. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 56.
- DEEPU, D.; KARTHA, C. S.; VIJAYAKUMAR, K. How spray rate influences the formation and properties of transparent conducting SnO₂ thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 121, p. 24–28, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 54.
- DIEGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 3, p. 1550–1557, 2001. Citado na página 75.
- DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature materials*, v. 9, n. 12, p. 965, 2010. Citado na página 20.
- DIMOPOULOS, T. All-Oxide Solar Cells. In: Korotcenkov, Ghenadii (Ed.). *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. [S.l.]: Elsevier, 2018. cap. 10. Citado na página 29.
- DOTO, H. et al. Single Crystal Growth and Electronic State of UPd₂Cd₂₀. *Physics Procedia*, v. 75, p. 56–61, 2015. Citado na página 138.
- DUDAREV, S. L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 1505–1509, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 84.
- DWIVEDI, S. et al. Structural and magnetic properties of Ni-doped SnO₂. In: *AIP Conference Proceedings*. [S.l.: s.n.], 2015. v. 1665, n. 1, p. 050081. Citado 3 vezes nas páginas 31, 104 e 107.
- EGDELL, R. et al. Competition between initial-and final-state effects in valence-and core-level x-ray photoemission of Sb-doped SnO₂. *Physical Review B*, v. 59, n. 3, p. 1792, 1999. Citado na página 77.
- ERDEM, I.; KART, H.; CAGIN, T. First principles lattice dynamics study of SnO₂ polymorphs. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 633, p. 272–279, 2015. Citado na página 83.
- FAGALY, R. Superconducting quantum interference device instruments and applications. *Review of scientific instruments*, v. 77, n. 10, p. 101101, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 64.

- FANTINI, M.; TORRIANI, I. The compositional and structural properties of sprayed SnO₂:F thin films. *Thin solid films*, v. 138, n. 2, p. 255–265, 1986. Citado 7 vezes nas páginas [46](#), [54](#), [73](#), [76](#), [78](#), [100](#) e [101](#).
- FORTUNATO, E.; BARQUINHA, P.; MARTINS, R. Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances. *Advanced materials*, v. 24, n. 22, p. 2945–2986, 2012. Citado na página [29](#).
- GALVÃO, A.; FARIAS, A.; MENDES, J. Characterization of waste of soda-lime glass generated from lapping process to reuse as filler in composite materials as thermal insulation. *Ceramica*, v. 61, n. 359, p. 367–373, 2015. Citado na página [52](#).
- GERVAIS, F.; KRESS, W. Lattice dynamics of oxides with rutile structure and instabilities at the metal-semiconductor phase transitions of NbO₂ and VO₂. *Physical Review B*, v. 31, n. 8, p. 4809, 1985. Citado 2 vezes nas páginas [74](#) e [75](#).
- GHOSH, A.; PAUL, S.; RAJ, S. Understanding bifurcations in FC-ZFC magnetization of dilutely Fe³⁺ doped CdS nanoparticles. *Solid State Communications*, v. 208, p. 1–6, 2015. Citado na página [106](#).
- GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002. Citado na página [62](#).
- GOLDMAN, A. *Handbook of modern ferromagnetic materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 505. Citado na página [120](#).
- GOPINADHAN, K. et al. Cobalt-substituted SnO₂ thin films: A transparent ferromagnetic semiconductor. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 12, p. 126106, 2006. Citado 8 vezes nas páginas [31](#), [101](#), [102](#), [132](#), [133](#), [135](#), [137](#) e [139](#).
- HAN, R. et al. First-principles study of magnetic properties of stoichiometric and O deficient low-index surfaces of rutile SnO₂ and TiO₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 374, p. 197–204, 2015. Citado 2 vezes nas páginas [65](#) e [81](#).
- HAYS, J. et al. Relationship between the structural and magnetic properties of Co-doped SnO₂ nanoparticles. *Physical Review B*, v. 72, n. 7, p. 075203, 2005. Citado 3 vezes nas páginas [135](#), [137](#) e [139](#).
- HODDESON, L. et al. *Out of the crystal maze: chapters from the history of solid state physics*. [S.l.]: Oxford University Press, 1992. Citado na página [138](#).
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas [22](#) e [23](#).
- HONG, N. H. et al. Magnetism in Ni-doped SnO₂ thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 41, p. 6533, 2005. Citado 4 vezes nas páginas [44](#), [100](#), [107](#) e [121](#).
- HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. In: *Proc. R. Soc. Lond. A*. [S.l.: s.n.], 1963. v. 276, n. 1365, p. 238–257. Citado na página [28](#).
- HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 281, n. 1386, p. 401–419, 1964. Citado na página [28](#).

- KAMBLE, D. L. et al. Characterization and NO₂ gas sensing properties of spray pyrolyzed SnO₂ thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 127, p. 38–46, 2017. Citado na página 74.
- KATIYAR, R. et al. Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 4, n. 15, p. 2421, 1971. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 75.
- KAUR, J. et al. Raman spectra, photoluminescence and ferromagnetism of pure, Co and Fe doped SnO₂ nanoparticles. *Ceramics international*, v. 38, n. 7, p. 5563–5570, 2012. Citado na página 75.
- KE, C. et al. Thickness-Induced Metal-Insulator Transition in Sb-doped SnO₂ Ultrathin Films: The Role of Quantum Confinement. *Scientific reports*, v. 5, p. 17424, 2015. Citado na página 77.
- KGF - Bicos para pulverização. *Linha Atomix*. 2016. Disponível em: <https://www.bicoskgf.com.br/PDFs/Bicos_Atomix.pdf>. Acesso em: 04 de março de 2016. Citado 3 vezes nas páginas 10, 15 e 49.
- KHELIFI, C. et al. Effect of solution flow on the properties of tin dioxide SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, v. 127, n. 23, p. 11055–11062, 2016. Citado na página 46.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 3 vezes nas páginas 22, 25 e 27.
- KOLLU, P. et al. Anomalous magnetic behavior in nanocomposite materials of reduced graphene oxide-Ni/NiFe₂O₄. *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 5, p. 052412, 2014. Citado na página 106.
- KOMEN, C. V. et al. Structure–magnetic property relationship in transition metal (M= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) doped SnO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07D141, 2008. Citado na página 20.
- KÖRBER, C.; ÁGOSTON, P.; KLEIN, A. Surface and bulk properties of sputter deposited undoped and Sb-doped SnO₂ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 139, n. 2, p. 665–672, 2009. Citado na página 44.
- KOROTCENKOV, G. et al. The role of doping effect on the response of SnO₂-based thin film gas sensors: Analysis based on the results obtained for Co-doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 182, p. 112–124, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 30.
- KOROTCENKOV, G.; BRINZARI, V.; BORIS, I. (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: doping influence on film morphology. *Journal of materials science*, v. 43, n. 8, p. 2761–2770, 2008. Citado 6 vezes nas páginas 45, 54, 96, 122, 128 e 132.
- KOROTCENKOV, G. et al. Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 77, n. 1-2, p. 244–252, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.

- KOROTCENKOV, G. et al. Faceting characterization of tin dioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution. *Thin solid films*, Elsevier, v. 471, n. 1-2, p. 310–319, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 46, 71, 73 e 74.
- KOROTCENKOV, G.; HAN, S. D. (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: Doping influence on thermal stability of the film structure. *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, n. 2-3, p. 756–763, 2009. Citado na página 128.
- KRAVETS, V. G.; POPERENKO, L. V. Magnetic ordering effects in the Raman spectra of $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. *Journal of applied physics*, v. 103, n. 8, p. 083904, 2008. Citado na página 137.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. Citado na página 64.
- KUPPAN, M. et al. Structural and Magnetic Properties of Ni Doped SnO_2 . *Advances in Condensed Matter Physics*, v. 2014, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 103, 104 e 107.
- LAFUENTE, B. et al. The power of databases: The ruff project. In: _____. *Highlights in Mineralogical Crystallography*. [S.l.]: Walter de Gruyter GmbH, 2016. p. 1–29. Citado na página 72.
- LEFEBVRE, A. H.; MCDONELL, V. G. *Atomization and Sprays*. Boca Raton: CRC press, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 9, 48 e 49.
- LI, J. et al. Origin of room temperature ferromagnetism in SnO_2 films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 426, p. 545–549, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 50, 79, 80 e 81.
- LIMA, J. C. *Fabricação de filmes finos de $\text{SnO}_2:F$ por spray pirólise*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 54.
- LING, T.-R.; TSAI, C.-M. Influence of nano-scale dopants of Pt, CaO and SiO_2 , on the alcohol sensing of SnO_2 thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 119, n. 2, p. 497–503, 2006. Citado na página 30.
- LIU, X.; SUN, Y.; YU, R. Role of oxygen vacancies in tuning magnetic properties of Co-doped SnO_2 insulating films. *Journal of applied physics*, v. 101, n. 12, p. 123907, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 145 e 146.
- LOPES, Y. H. Dinâmica de rede cristalina para o CuInSe_2 , SnO_2 e Cu_2O : teoria e experimento. Comunicações internas. 2017. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 75.
- MANIKANDAN, D. et al. An insight into the origin of room-temperature ferromagnetism in SnO_2 and Mn-doped SnO_2 quantum dots: an experimental and DFT approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 9, p. 6500–6514, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 80.
- MERLE, P. et al. Uniaxial-stress dependence of the first-order Raman spectrum of rutile. I. Experiments. *Physical Review B*, v. 21, n. 4, p. 1617, 1980. Citado na página 74.

- MIAO, D. et al. Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation of SnO₂:F thin films spray-deposited on glass substrates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 44-49, p. 2557–2561, 2010. Citado na página 46.
- MIHAIU, S. et al. Synthesis and optical properties of Ni doped SnO₂ films. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VI*. [S.l.], 2012. v. 8411, p. 84111R. Citado 2 vezes nas páginas 102 e 135.
- MISHRA, P. K. et al. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. *Drug discovery today*, 2017. Citado na página 29.
- MOHANTA, D.; AHMARUZZAMAN, M. Tin oxide nanostructured materials: an overview of recent developments in synthesis, modifications and potential applications. *RSC Advances*, v. 6, n. 112, p. 110996–111015, 2016. Citado na página 30.
- MOKARIPOOR, E.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M.-M. Study of structural, electrical and photoconductive properties of F and P co-doped SnO₂ transparent semiconducting thin film deposited by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 30, p. 400–405, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 47.
- MOL, A. V. et al. Chemical vapor deposition of tin oxide: Fundamentals and applications. *Thin Solid Films*, v. 502, n. 1-2, p. 72–78, 2006. Citado na página 44.
- MOONEY, J. B.; RADDING, S. B. Spray pyrolysis processing. *Annual review of materials science*, v. 12, n. 1, p. 81–101, 1982. Citado 3 vezes nas páginas 44, 47 e 54.
- MOULDER, J.; CHASTAIN, J. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. Citado 4 vezes nas páginas 68, 77, 93 e 125.
- MOUNKACHI, O. et al. High blocking temperature in SnO₂ based super-paramagnetic diluted magnetic semiconductor. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 614, p. 401–407, 2014. Citado na página 31.
- NAKARUK, A.; SORRELL, C. Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films. *Journal of coatings technology and research*, v. 7, n. 5, p. 665–676, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 9, 44 e 45.
- NOMURA, K. et al. Gas sensitivity of metal oxide mixed tin oxide films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Materials Science*, v. 24, n. 3, p. 937–941, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 20, 30 e 54.
- OCAMPO, E. et al. Effects of the carrier gas on properties of SnO₂ deposited by pyrolysis. *Solar energy materials and solar cells*, v. 36, n. 4, p. 327–337, 1995. Citado na página 46.
- OHGAKI, T. et al. Synthesizing SnO₂ thin films and characterizing sensing performances. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 150, n. 1, p. 99–104, 2010. Citado na página 30.
- OLIVEIRA, F. F. de. *Deposição de filmes BiFeO₃ via spray pirólise e caracterização microestrutural e de propriedades elétricas e ópticas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015. Citado na página 45.

- OTHMEN, W. B. H. et al. Effect of high Fe doping on Raman modes and optical properties of hydrothermally prepared SnO₂ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 77, p. 31–39, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 75.
- PANKOVE, J. I. *Optical processes in semiconductors*. [S.l.]: Courier Corporation, 1975. Citado na página 61.
- PARLINSKI, K.; KAWAZOE, Y. Ab initio study of phonons in the rutile structure of under pressure. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, v. 13, n. 4, p. 679–683, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 75.
- PASCARIU, P. et al. Structural, optical and magnetic properties of Ni doped SnO₂ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 668, p. 65–72, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 103 e 104.
- PATIL, P. et al. Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films. *Ceramics International*, v. 29, n. 7, p. 725–734, 2003. Citado 8 vezes nas páginas 46, 54, 55, 70, 76, 78, 101 e 133.
- PATIL, P. S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and physics*, v. 59, n. 3, p. 185–198, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado na página 28.
- PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992. Citado na página 28.
- PETROVSKÝ, E.; KAPIČKA, A. On determination of the Curie point from thermomagnetic curves. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 111, n. B12, 2006. Citado na página 106.
- PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 37, p. R1583, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 30.
- RAHMAN, G.; GARCÍA-SUÁREZ, V. M.; HONG, S. C. Vacancy-induced magnetism in SnO₂: a density functional study. *Physical Review B*, v. 78, n. 18, p. 184404, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 79 e 81.
- RANI, S.; ROY, S. C.; BHATNAGAR, M. Effect of Fe doping on the gas sensing properties of nano-crystalline SnO₂ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 122, n. 1, p. 204–210, 2007. Citado na página 44.
- RIORDAN, M.; HODDESON, L.; HERRING, C. The invention of the transistor. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, n. 2, p. S336, 1999. Citado na página 19.
- ROZATI, S. The effect of substrate temperature on the structure of tin oxide thin films obtained by spray pyrolysis method. *Materials characterization*, v. 57, n. 3, p. 150–153, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 133.
- RRUFF™ Project. *Cassiterite R040017*. 2016. Disponível em: <<http://rruff.info/R040017>>. Acesso em: 12 maio 2016. Citado 6 vezes nas páginas 10, 11, 13, 72, 99 e 131.

- RRUFFTM Project. *Cassiterite R050502*. 2017. Disponível em: <<http://rruff.info/R050502>>. Acesso em: 08 dezembro de 2017. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 76.
- SAKTHIRAJ, K.; HEMA, M.; KUMAR, K. B. Enhancement of room temperature ferromagnetism in tin oxide nanocrystal using organic solvents. *Applied Surface Science*, v. 420, p. 145–153, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 31, 79 e 80.
- SANTOS, T. N. dos. *Crescimento de filmes finos de SnO₂ e SnO₂:F por pirólise de spray e caracterização para aplicação em células fotovoltaicas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2015. Citado 7 vezes nas páginas 20, 30, 46, 54, 55, 86 e 90.
- SAYED, A. E. et al. Tuning the structural, electrical and optical properties of tin oxide thin films via cobalt doping and annealing. *Superlattices and Microstructures*, v. 95, p. 1–13, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 102 e 135.
- SCHLAF, R.; MURATA, H.; KAFIFI, Z. Work function measurements on indium tin oxide films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 120, n. 1-3, p. 149–154, 2001. Citado na página 77.
- SEARS, W.; GEE, M. A. Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide. *Thin solid films*, v. 165, n. 1, p. 265–277, 1988. Citado na página 44.
- SHARMA, A. et al. Magnetic properties of Fe and Ni doped SnO₂ nanoparticles. *Nanomaterials and Nanotechnology*, v. 1, p. 6, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 31, 103 e 107.
- SHERWOOD, P. Valence-band spectra of tin oxides interpreted by X α calculations. *Physical Review B*, v. 41, n. 14, p. 10151, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 78 e 85.
- SILVA, M. V. S. da. *Estudo de filmes finos de CuInSe₂ para aplicação em células fotovoltaicas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Bahia, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 10, 61, 62 e 70.
- SMART, L. E.; MOORE, E. A. *Solid State Chemistry: an introduction*. [S.l.]: CRC press, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 9, 35, 41 e 42.
- STILES, P. L. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, v. 1, p. 601–626, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 60.
- STRANICK, M. A.; MOSKWA, A. SnO by XPS. *Surface Science Spectra*, v. 2, n. 1, p. 45–49, 1993. Citado 3 vezes nas páginas 10, 68 e 69.
- STRANICK, M. A.; MOSKWA, A. SnO₂ by XPS. *Surface Science Spectra*, v. 2, n. 1, p. 50–54, 1993. Citado 3 vezes nas páginas 10, 68 e 69.
- SVENSSON, B. G.; PEARTON, S.; JAGADISH, C. *Oxide semiconductors*. [S.l.]: Academic Press, 2013. v. 88. Citado na página 29.
- SVERDLOV, V.; SELBERHERR, S. Silicon spintronics: Progress and challenges. *Physics Reports*, v. 585, p. 1–40, 2015. Citado na página 19.
- THANACHAYANONT, C.; YORDSRI, V.; BOOTHROYD, C. Microstructural investigation and SnO nanodefects in spray-pyrolyzed SnO₂ thin films. *Materials Letters*, v. 65, n. 17-18, p. 2610–2613, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 54, 72 e 73.

- TORAYA, H. Introduction to X-ray analysis using the diffraction method. *The Rigaku Journal*, v. 32, n. 2, p. 35–43, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 59.
- TULLY, J. C. Perspective on “zur quantentheorie der molekeln”. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 103, n. 3-4, p. 173–176, 2000. Citado na página 22.
- VASU, V.; SUBRAHMANYAM, A. Electrical and optical properties of sprayed SnO₂ films: Dependence on the oxidizing agent in the starting material. *Thin Solid Films*, v. 193, p. 973–980, 1990. Citado 5 vezes nas páginas 46, 54, 73, 76 e 78.
- VERMA, K. C.; KOTNALA, R. Realizing ferromagnetic ordering in SnO₂ and ZnO nanostructures with Fe, Co, Ce ions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 26, p. 17565–17574, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 31, 106 e 137.
- VIDHYA, S.; BALASUNDARAM, O.; CHANDRAMOHAN, M. Structural and optical investigations of gallium doped tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 20, n. 6, p. 703–710, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 102 e 135.
- VIJAYARANGAMUTHU, K.; RATH, S. Nanoparticle size, oxidation state, and sensing response of tin oxide nanopowders using Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 610, p. 706–712, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 74.
- VISHWAKARMA, S.; UPADHYAY, J.; PRASAD, H. Physical properties of arsenic-doped tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, v. 176, n. 1, p. 99–110, 1989. Citado na página 101.
- WANG, H. et al. Origin of ferromagnetism in Ni-doped SnO₂: first-principles calculation. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 10, p. 103923, 2010. Citado 7 vezes nas páginas 50, 90, 106, 108, 113, 114 e 121.
- WANG, H. et al. Role of intrinsic defects in ferromagnetism of SnO₂: First-principles calculations. *Physica Status Solidi (b)*, v. 247, n. 2, p. 444–448, 2010. Citado na página 81.
- WANG, J. T. et al. Influence of preferred orientation on the electrical conductivity of fluorine-doped tin oxide films. *Scientific reports*, v. 4, p. 3679, 2014. Citado na página 133.
- WANG, Q. et al. Microwave assisted synthesis of hierarchical Pd/SnO₂ nanostructures for CO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 222, p. 257–263, 2016. Citado na página 30.
- WERPACHOWSKA, A.; WILAMOWSKI, Z. The RKKY coupling in diluted magnetic semiconductors. *arXiv preprint arXiv:1111.1030*, 2011. Citado na página 39.
- WOLF, S. A.; TREGGER, D. Spintronics: A new paradigm for electronics for the new millennium. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 36, n. 5, p. 2748–2751, 2000. Citado na página 19.
- XI, J.; PENG, Z.; FU, X. Lithium doping effects on structural and ferromagnetic properties of Sn_{0.95}Ni_{0.05}O₂. *Materials Letters*, v. 137, p. 471–474, 2014. Citado na página 107.

- YANG, H. et al. First-principles study of ferromagnetism in Zn-and Cd-doped SnO₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, n. 10, p. 1764–1769, 2012. Citado na página 65.
- YU, K. et al. Microstructural change of nano-SnO₂ grain assemblages with the annealing temperature. *Physical Review B*, v. 55, n. 4, p. 2666, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 75.
- ZHANG, C.-w.; YAN, S.-s. Origin of ferromagnetism of Co-doped SnO₂ from first-principles calculations. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 6, p. 063709, 2009. Citado 7 vezes nas páginas 50, 81, 90, 138, 139, 145 e 146.
- ZHANG, L. et al. Influence of oxygen flow rate on the morphology and magnetism of SnO₂ nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 17, p. 7541–7547, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 31, 50, 80 e 81.
- ZHOU, W. et al. Bound exciton and optical properties of SnO₂ one-dimensional nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 5, p. 1719–1726, 2009. Citado na página 44.