

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Marco Aurélio Lopes Pinheiro

**MECANISMOS DE TRANSPORTE ELÉTRICO EXCITADOS
TERMICAMENTE EM SnO_2 DOPADO COM Ce**

**Bauru
2008**

Marco Aurélio Lopes Pinheiro

**MECANISMOS DE TRANSPORTE ELÉTRICO EXCITADOS
TERMICAMENTE EM SnO_2 DOPADO COM Ce**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

**Bauru
2008**

**Divisão Técnica de Biblioteca e Documentação
Unesp – Campus de Bauru**

Pinheiro, Marco Aurélio Lopes.

Mecanismos de transporte elétrico excitados termicamente em SnO₂ dopado com Ce / Marco Aurélio Lopes Pinheiro. Bauru, 2008.

103 f.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

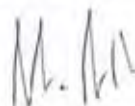
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008

1. Dióxido de estanho. 2. Cério. 3. Medidas e propriedades elétricas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

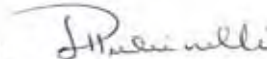
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCO AURELIO LOPES PINHEIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de dezembro do ano de 2008, às 09:30 horas, no(a) Sala 01 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. SANDRA HELENA PULCINELLI do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais - IFSC - USP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCO AURELIO LOPES PINHEIRO, intitulado "MECANISMOS DE TRANSPORTE ELÉTRICO EXCITADOS TERMICAMENTE EM SnO₂ DOPADO COM Ce". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

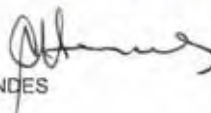
Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI



Profa. Dra. SANDRA HELENA PULCINELLI



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES



Dedico este trabalho aos meus pais, Nivaldo
e Luzia, a minha avó materna Eurídice
e a minha noiva Rita de Cássia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Luís Vicente A. Scalvi pela oportunidade, confiança, paciência e amizade durante o decorrer desses anos;

Ao amigo Dr. Evandro A. Moraes companheiro de laboratório, pelo auxílio na produção das amostras, medidas e análise de resultados;

À Prof^a. Dr^a. Margarida J. Sacki pelo suporte na preparação das amostras, discussão das propriedades estruturais e total disponibilidade durante o período deste trabalho;

À Prof^a. Dr^a. Lígia O. Ruggiero por compartilhar seu laboratório e equipamentos, além de ter me introduzido na carreira científica, me dando oportunidade de executar os primeiros trabalhos no laboratório;

Ao Prof. Dr. Alberto A. Cavalheiro pela análise utilizando o método de Rietveld;

Aos membros do Laboratório de Experimentos Eletro-ópticos em Materiais, Emerson, Jorge, Júlio, Leandro e Tatiane pelo apoio e amizade;

Aos amigos(as) Adriano, Cristiane, Fernando, Leonardo, Marco Maria e Neilo; e as Prof^a. Dr^a. Elisabete e Rosa, que me acompanham já há alguns anos;

Aos membros do “LabPinga”, Augusto “Schumacher” Neto, Emerson “Dalai” Kamimura, Marcos “Kirvis” da Silva e Rodrigo “Lincoln” Simon.

Pinheiro, M. A. L. **Mecanismos de transporte elétrico excitados termicamente em SnO₂ dopado com Ce**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

RESUMO

Neste trabalho foi feita a produção e caracterização de amostras em formato de pó e filmes finos do material semicondutor dióxido de estanho (SnO₂) dopado com o terra-rara cério (Ce). Os filmes finos de SnO₂ são preparados pelo método sol-gel e depositados pela técnica de molhamento (*dip-coating*). A incorporação de Ce³⁺ ou Ce⁴⁺ aumenta drasticamente a resistividade, quando comparado com filmes finos não dopados. A análise estrutural foi feita utilizando a técnica de difração de raios X e o método de refinamento Rietveld, onde se constatou cristalitos de dimensões nanoscópicas entre 5-7nm, para os filmes. O grande número de cristalitos diminui a mobilidade eletrônica devido ao aumento da densidade de barreiras de potencial entre os grãos por unidade de volume. Uma alta dopagem leva a uma baixa condutividade quando no sal precursor usado temos Ce³⁺, o que assegura o comportamento naturalmente aceitador desse dopante. Medidas de corrente em função da voltagem para diversas temperaturas mostram o mecanismo de condução Schottky como dominante, ainda que um processo de tunelamento pareça ser uma boa aproximação para os desvios observados quando baixos campos elétricos são aplicados. Para o dopante Ce⁴⁺, um aumento na largura da região de depleção do contorno de grão parece ser responsável pela alta resistividade, resultando em um maior espalhamento de elétrons. Medidas realizadas sob pressão ambiente levam a barreiras de potencial mais altas do que as medidas feitas sob vácuo, devido a adsorção de oxigênio na superfície das partículas. Para temperaturas maiores do que 150°C, sob condições de vácuo, pode acontecer a eliminação de espécies O₂⁻, mudando o comportamento da relação corrente-voltagem em amostras dopadas com Ce⁴⁺.

Palavras-chave: dióxido de estanho, cério, medidas e propriedades elétricas

ABSTRACT

In this work, the production and characterization of the semiconductor tin dioxide (SnO_2), doped with the rare earth cerium (Ce), is done. Samples are produced in the form of thin films and powders. The thin films are prepared by the sol-gel-dip-coating technique. Incorporation of Ce^{3+} or Ce^{4+} increases drastically the resistivity, when compared to undoped thin films. Structural analysis is done by X ray diffraction technique and the Rietveld refinement method, which yields crystallites in the nanoscopic 5-7 nm range, for the films. The high number of crystallites decreases the electronic mobility due to the increase in the density of potential barriers between grains by volume unit. A high doping leads to low conductivity, when Ce^{3+} is added in the precursor salt, which assures an acceptor-like behavior of this impurity. Measurements of current as function of applied voltage for several temperatures show the Schottky mechanism as dominant, even though the tunneling process seems to be a good approximation for observed deviation at low applied electric fields. For the dopant Ce^{4+} , an increase in the depletion layer width at grain boundary seems to be responsible for the high resistivity, resulting in higher electron scattering. Room pressure measurements leads to higher potential barrier than measurements carried out under vacuum conditions, due to oxygen adsorption at particles surface. For temperatures higher than 150°C , under vacuum conditions, the elimination of O_2^- may takes place, changing the behavior of the current-voltage characteristics in Ce^{4+} doped samples.

Keywords: tin dioxide, cerium, electrical measurements and properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático da formação das bandas de energia em um cristal	19
Figura 2. Diagrama esquemático da estrutura de bandas. Em (a) isolante, em (b) semicondutor e em (c) condutor com duas possibilidades: com a banda de condução parcialmente cheia (acima) ou com uma sobreposição entre as bandas (abaixo)	20
Figura 3. Esquema da estrutura de bandas de um semicondutor extrínseco (a) tipo n e (b) tipo p	22
Figura 4. Esquema da cela unitária tetragonal de SnO_2 (estrutura rutilo). Estão indicados os parâmetros de rede (a , b e c) e o plano (110), o qual está em destaque na cor cinza. Esferas brancas representam átomos de oxigênio e pretas, átomos de estanho	24
Figura 5. Diagrama esquemático da barreira de potencial (E_s é a altura da barreira de potencial) no contorno de grão de SnO_2 , em ar e na presença de um gás combustível ou vácuo	27
Figura 6. Efeito Schottky em uma junção metal-semicondutor. Φ_0 representa a barreira de potencial e $\Delta\Phi_s$ a diminuição da barreira devido ao efeito Schottky	35
Figura 7. Efeito Poole-Frenkel com um nível característico de doador. E_d representa a barreira de potencial de ionização e $\Delta\Phi$ a diminuição da barreira quando é aplicado um campo elétrico	39
Figura 8. Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel	42
Figura 9. Esquema ilustrando a preparação da solução coloidal de $\text{SnO}_2:\text{Ce}$	44
Figura 10. Os cinco estágios durante a formação de filmes finos através da técnica <i>dip-coating</i> (a-e). Imersão e emersão ocorrem sequencialmente, enquanto os três últimos passos, deposição, evaporação e drenagem ocorrem simultaneamente	46
Figura 11. Procedimento utilizado para a deposição de filmes finos	48
Figura 12. Fotomicrografia de um filme fino de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{3+}$	49
Figura 13. Ilustração de um filme fino com contatos de Sn, em uma visão frontal e lateral	50
Figura 14. Diagrama ilustrando o fenômeno de difração de raios X por um cristal	54
Figura 15. Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada em medidas de I_xV_xT e R_xT . As linhas contínuas representam conexões de vácuo (linha azul) e de gás He (linha vermelha), já as linhas tracejadas representam conexões elétricas	62

Figura 16. Fotografia ilustrando a montagem experimental utilizada	62
Figura 17. Difratoograma de raios X para o xerogel $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. No detalhe o difratograma padrão da estrutura rutilo, fase cassiterita	66
Figura 18. Difratoograma de raios X para filmes finos de SnO_2 não dopado e dopados com Ce	67
Figura 19. No gráfico principal está mostrada uma medida de absorbância óptica para um filme de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. No detalhe o gráfico utilizado para estimar o valor do <i>gap</i> de energia	74
Figura 20. Transmitância óptica na região do infravermelho próximo para filmes de SnO_2 não dopado e dopados com $1\%\text{Ce}^{3+}$ e $0,1\%\text{Ce}^{3+}$. No detalhe é mostrada a região entre 2500-2750nm	75
Figura 21. Refletância óptica na região do infravermelho próximo para os filmes de SnO_2 dopados com $1\%\text{Ce}^{3+}$ e $0,1\%\text{Ce}^{3+}$	76
Figura 22. Refletância óptica na região do infravermelho próximo para filmes de SnO_2 dopados com $1,5\%\text{Sb}^{5+}$ e $4\%\text{Sb}^{5+}$. No detalhe são mostradas as medidas de transmitância para as mesmas amostras	78
Figura 23. Resistividade em função da temperatura para filmes finos de SnO_2 dopados com Ce, sob vácuo de 10^{-5} torr	80
Figura 24. Medidas de corrente-voltagem para várias temperaturas para um filme fino de SnO_2 dopado com $1\%\text{Ce}^{4+}$. Em (a) a medida foi feita sob pressão ambiente, e em (b) sob condições de vácuo de 10^{-5} torr. Nos detalhes foram repetidas as curvas até 348K para uma melhor visualização	83
Figura 25. Medidas de corrente-voltagem para diversas temperaturas para uma amostra de SnO_2 dopada com $0,1\%\text{Ce}^{3+}$, sob vácuo de 10^{-5} torr	84
Figura 26. Medidas de corrente-voltagem para diversas temperaturas para uma amostra de SnO_2 dopada com $1\%\text{Ce}^{3+}$, sob vácuo de 10^{-5} torr. No detalhe foram repetidas as curvas até 348K para uma melhor visualização	85
Figura 27. Curvas de $\ln J \times E^{1/2}$ obtidas a partir dos gráficos da Figura 22 para uma amostra de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. Em (a) sob pressão ambiente, e em (b) sob condições de vácuo de 10^{-5} torr	86
Figura 28. Curvas de $\ln J \times E^{1/2}$ para várias temperaturas obtidas a partir dos dados da Figura 24 para uma amostra de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{3+}$. No detalhe é mostrada a comparação entre a medida feita em 343 K com uma curva teórica do mecanismo de tunelamento	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tamanho médio dos cristalitos dos filmes finos de SnO ₂ dopados com Ce, estimados por dados de difração de raios X	67
Tabela 2. Parâmetros de rede calculados pela análise de Rietveld	69
Tabela 3. Tamanho médio dos cristalitos para SnO ₂ não dopado e dopados com Ce em forma de pó, estimados por dados de difração de raios X	70
Tabela 4. Altura da barreira de potencial (ϕ) e coeficiente de emissão Schottky (β_s) para filmes finos de SnO ₂ dopados com Ce	91

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

DRX difração de raios X

FWHM largura a meia altura dos picos de difração

I_xV_xT medidas de corrente em função da voltagem para diversas temperaturas

R_xT medidas de resistência em função da temperatura

u.a. unidades arbitrárias

ICSD Inorganic Crystal Structure Database

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

PDF Powder Diffraction File

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

IBB Instituto de Biociências de Botucatu

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

ϕ altura da barreira de potencial

θ ângulo de Bragg

A área transversal do filme fino

E campo elétrico aplicado

q carga do elétron

β_{PF} coeficiente de emissão Poole-Frenkel

β_S coeficiente de emissão Schottky

α coeficiente linear de absorção (ou coeficiente de absorção óptica)

λ_p comprimento de onda da oscilação plasma

λ comprimento de onda da radiação incidente

N concentração de elétrons livres

N_d concentração de portadores na região interna dos cristalitos

k constante de Boltzmann

h constante de Planck

D constante de proporcionalidade em medidas de absorção óptica

A_R constante de Richardson na equação da emissão Schottky

$\varepsilon(w)$ constante dielétrica complexa

ε_m constante dielétrica do meio

ε_0 constante dielétrica do vácuo

C constante utilizada na emissão Poole-Frenkel

J_0 e B_T constantes utilizadas no mecanismo de tunelamento

I corrente elétrica

Q_t densidade de cargas aprisionadas no contorno de grão

J densidade de corrente elétrica

DO densidade óptica (ou absorbância)

L distância entre os contatos elétricos do filme

E_i energia de ionização do centro coulombico na emissão Poole-Frenkel

E_g energia do *bandgap*

d_{hkl} espaçamento entre os planos que causam interferência construtiva

e espessura da amostra

R_{wp} fator de peso-padrão utilizado no refinamento Rietveld

w_p frequência da oscilação plasma

w frequência da radiação incidente

hkl índices de Miller

I_0 intensidade do feixe eletromagnético incidente no material

I_R intensidade do feixe eletromagnético resultante ao passar pelo material

d largura da amostra

m^* massa efetiva do elétron

m_0 massa do elétron

μ_{ii} mobilidade devido ao espalhamento das impurezas ionizadas

μ_{po} mobilidade devido ao espalhamento polar ótico (vibração da rede)

μ_{bulk} mobilidade na região do *bulk* dos cristalitos

n múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação

y número inteiro que apresenta valores específicos para transições diretas ($y = 1$) e indiretas ($y = 4$) em medidas de absorção óptica

a, b, c parâmetros de rede

X razão entre as cargas aprisionadas no contorno de grão, em relação a carga total disponível no cristalito

R resistência elétrica

ρ_{bulk} resistividade na região do *bulk* dos cristalitos

ρ_g resistividade na região do contorno de grão

ρ resistividade total dos filmes finos

t tamanho médio dos cristalitos

T temperatura

V tensão elétrica (ou voltagem elétrica)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE SnO_2 DOPADO COM Ce E OS MECANISMOS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	18
1.1 Aspectos gerais sobre semicondutores	18
1.2 Interesse em SnO_2 dopado com Ce	22
1.3 A matriz SnO_2	23
1.4 Dopagem de SnO_2 com Ce	25
1.5 Adsorção de oxigênio em filmes finos de SnO_2	26
1.6 Transmitância e refletância no infravermelho	28
1.7 Mecanismos de espalhamento de portadores de cargas	30
1.8 Mecanismos de transporte elétrico acima da temperatura ambiente	34
1.8.1 Emissão Schottky	34
1.8.2 Tunelamento	37
1.8.3 Emissão Poole-Frenkel	38
2 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	41
2.1 Processo sol-gel	41
2.2 Preparação da suspensão coloidal	43
2.3 Tratamento da suspensão coloidal	44
2.4 Preparação do substrato	45
2.5 Técnica de deposição por molhamento (<i>dip-coating</i>)	45
2.6 Deposição dos filmes finos	47
2.7 Evaporação dos contatos elétricos	50
3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	52
3.1 Caracterização estrutural	52
3.1.1 Princípios da técnica de Difração de raios X	53
3.1.2 Método de refinamento estrutural Rietveld	56
3.2 Caracterização óptica	58
3.2.1 Absorção óptica	59
3.3 Caracterização elétrica	61
4 RESULTADOS	65
4.1 Propriedades estruturais	65
4.2 Propriedades ópticas	73
4.3 Propriedades elétricas	79
5 CONCLUSÃO	93
REFERÊNCIAS	96
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	103

INTRODUÇÃO

Dióxido de estanho (SnO_2) é um material que tem sido extensivamente estudado, pois devido às suas características ópticas e elétricas, possui um grande potencial para aplicação em dispositivos opto-eletrônicos. Quando SnO_2 é produzido na forma de filmes finos, suas propriedades elétricas são fortemente influenciadas pela estrutura obtida durante o processo de preparação, em que desvios na composição estequiométrica podem dar origem a defeitos localizados, tais como vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de Sn, que agem como doadores de elétrons na matriz, e são responsáveis pela sua característica semicondutora tipo *n*. Esses filmes apresentam uma boa condutividade elétrica, uma transparência na região do visível por volta de 90% e alta refletividade no infravermelho (Ray et al., 1998), permitindo sua utilização como eletrodos transparentes (Cardoso et al., 2005), sensores de gás (Adamowicz et al., 2008) e varistores (Santos et al., 2001).

Outro exemplo da aplicação desse material é na produção de dispositivos eletroluminescentes. Para isso, o semicondutor deve ser dopado com elementos opticamente ativos como os íons terras-raras, os quais apresentam transições eletrônicas em um largo intervalo de comprimentos de ondas (Gu et al., 2003). A combinação entre as transições dos íons terras-raras e semicondutores que apresentam uma banda proibida (*bandgap* ou *gap*) larga, leva a uma maior eficiência no processo de emissão (Faveneec et al., 1989).

Nesse trabalho, foram produzidas amostras de SnO_2 dopadas com o íon terra-rara cério (Ce) em forma de filmes finos, utilizando o processo sol-gel e a técnica de deposição por molhamento (*dip-coating*). Para verificar a influência do dopante na matriz, foram empregadas técnicas de caracterização óptica, elétrica e estrutural.

O íon terra-rara Ce^{3+} apresenta transições radioativas na faixa espectral do visível (região do azul) (Annapurna et al., 2004), e quando introduzido na matriz de SnO_2 acaba por inibir o crescimento dos cristalitos (Morais et al., 2005), prejudicando assim, a mobilidade eletrônica e modificando drasticamente as propriedades elétricas desses filmes. Por essa razão, este trabalho tem como principal objetivo compreender melhor os mecanismos de condutividade elétrica presentes nessas amostras de SnO_2 dopadas com Ce. Esse estudo, somado com a propriedade luminescente do íon Ce^{3+} , pode contribuir para o desenvolvimento de novos dispositivos opto-eletrônicos.

O trabalho realizado mostra, em síntese, o interesse de se produzir esse tipo de material, bem como suas aplicações. É mostrado também a forma de processamento das amostras, as técnicas de caracterização utilizadas e os principais resultados obtidos. Na seção 1 são apresentadas as considerações gerais sobre o material SnO_2 e a dopagem com o íon terra-rara Ce, assim como a motivação de se trabalhar com esse material, mostrando suas possíveis aplicações. Essa seção também apresenta considerações sobre os mecanismos que influenciam a condutividade elétrica nessas amostras, dando o suporte necessário para a compreensão dos resultados obtidos.

A seção 2 traz um comentário sobre os fundamentos teóricos do processo sol-gel, método utilizado para a produção das amostras. Através desse processo químico, foram obtidos amostras na forma de pó (xerogel) e filmes finos, sendo depositados pela técnica de *dip-coating*. Essa seção mostra também como foi feita a evaporação dos contatos metálicos nos filmes. A seção 3 discute os fundamentos teóricos das técnicas experimentais usadas para investigar as propriedades estruturais, ópticas e elétricas. Também é mostrada uma descrição da montagem experimental utilizada.

Os principais resultados obtidos são mostrados na seção 4, além da discussão sobre as propriedades apresentadas por essas amostras. Essa seção está dividida de acordo

com o tipo de propriedade analisada (estrutural, óptica e elétrica). Finalizando, a seção 5 traz algumas conclusões que puderam ser obtidas no desenvolvimento desse trabalho de mestrado.

1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE SnO_2 DOPADO COM Ce E OS MECANISMOS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Esta seção traz comentários gerais sobre o material SnO_2 que é usado como matriz nesse trabalho, bem como a sua dopagem com o terra-rara Ce, destacando as aplicações nas quais esse material pode ser utilizado. Outro aspecto importante desta seção diz respeito às propriedades elétricas dessas amostras, onde são discutidos vários fatores que influenciam a condutividade elétrica desses filmes finos.

1.1 Aspectos gerais sobre semicondutores

Em um átomo isolado, cada elétron ocupa um nível de energia bem definido (nível discreto de energia). Num sólido, porém, onde vários átomos estão próximos, os níveis de energia discretos dos átomos individuais se perturbam, criando uma banda praticamente contínua de estados de energia permitidos (Sze, 2002). Para entender melhor, vamos considerar a aproximação de dois átomos conforme ilustrado na Figura 1, que representa os níveis de energia dos elétrons em função do espaçamento entre átomos da rede cristalina. Cada átomo isolado tem seus níveis de energia discretos (representados pelos dois níveis de energia do lado direito da Figura 1). Conforme o espaço interatômico diminui, cada nível de energia vai se dividindo, até que as bandas formadas de cada átomo a partir dos níveis discretos originais perdem as suas identidades e se sobrepõem formando uma banda única. Quando a distância entre os átomos se aproxima da distância de equilíbrio, esta banda se divide de novo em duas bandas. Estas duas bandas são separadas por uma região chamada de banda proibida (*gap* proibido ou *bandgap* – E_g), que os elétrons dos átomos do sólido não

podem ocupar. A banda superior é chamada de banda de condução e a inferior é a banda de valência (ilustrado à esquerda da Figura 1).

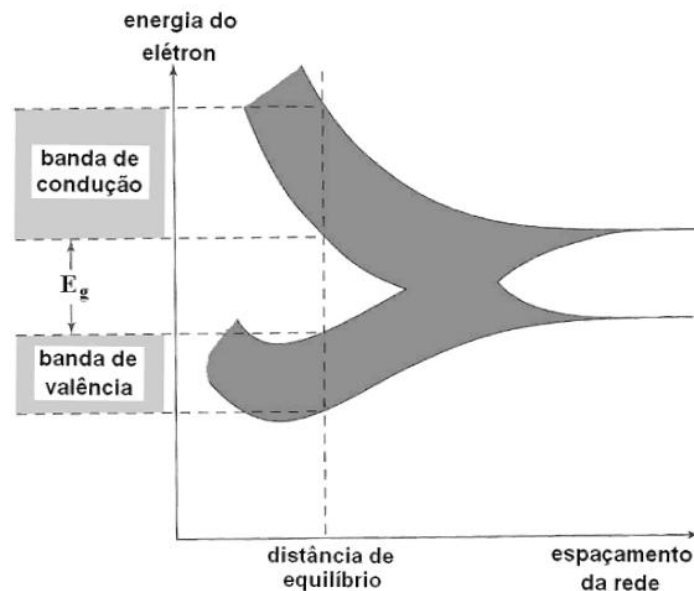


Figura 1. Diagrama esquemático da formação das bandas de energia em um cristal (adaptado de Sze, 2002).

Esta estrutura de bandas de energia leva à divisão dos materiais em três categorias relacionadas ao seu comportamento elétrico: materiais isolantes, semicondutores e condutores. Essa classificação é feita exatamente pela disposição do *bandgap*, como visto na Figura 2, que ilustra um diagrama esquemático na temperatura ambiente. Isolantes e semicondutores possuem a zero kelvin (0 K) a banda de valência completamente ocupada e a banda de condução vazia. A relação entre o tamanho do *bandgap* e a excitação térmica para temperaturas ordinárias determina o comportamento elétrico desses materiais. Em geral, materiais que apresentam um *gap* de energia maior que 4eV ($E_g > 4\text{eV}$) (Askeland et al., 1994) são considerados como isolantes. Nesses tipos de materiais os elétrons acabam ocupando apenas níveis de energia localizados na banda de valência, deixando a banda de condução completamente vazia (Figura 2a). Isso acontece porque mesmo se aumentarmos a

temperatura, a energia térmica fornecida não será suficiente para promover a transição dos elétrons para a banda de condução, assim, esses materiais são caracterizados por uma condutividade elétrica muito baixa ou nula. Já os materiais que apresentam um *bandgap* de até 4eV ($E_g < 4\text{eV}$) (Askeland et al., 1994) são considerados semicondutores. Como o *bandgap* desse tipo de material é menor, um pequeno aumento na temperatura já fornece energia suficiente para promover um elétron para a banda de condução, criando um buraco na banda de valência. Mesmo à temperatura ambiente já existem elétrons na banda de condução disponíveis para conduzir corrente elétrica (Figura 2b). Em condutores como os metais, a banda de condução é parcialmente preenchida ou é sobreposta à banda de valência (Figura 2c), com isso, sempre se tem elétrons livres para a condução. Assim os condutores são caracterizados por uma condutividade muito alta.

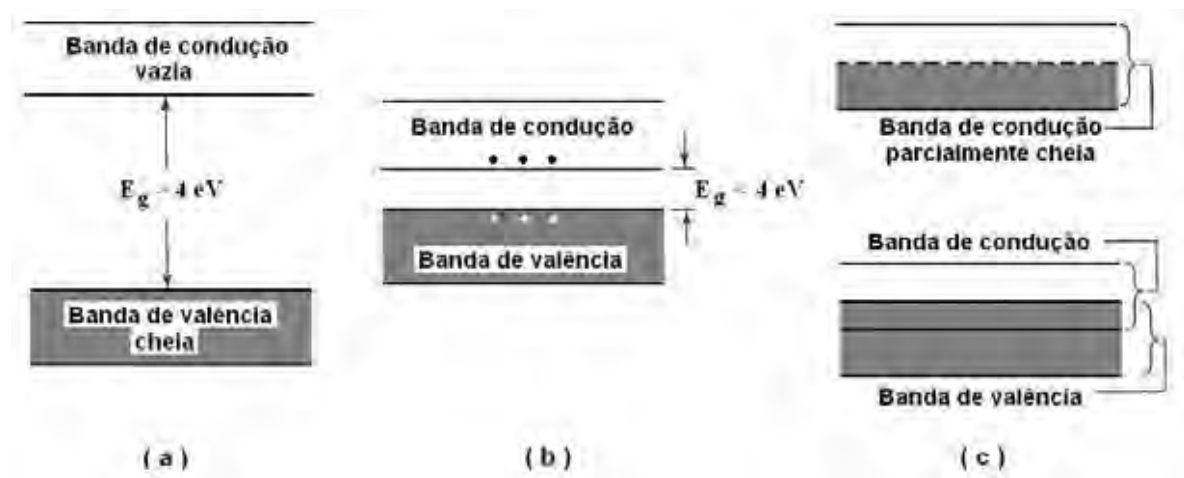


Figura 2. Diagrama esquemático da estrutura de bandas. Em (a) isolante, em (b) semicondutor e em (c) condutor com duas possibilidades: com a banda de condução parcialmente cheia (acima) ou com uma sobreposição entre as bandas (abaixo) (adaptado de Sze, 2002).

Os semicondutores utilizados para a aplicação em dispositivos eletrônicos, geralmente são dopados. Dopar um semicondutor significa incorporar átomos de impurezas, que uma vez ligadas à rede cristalina do material vão gerar excesso de portadores de carga, aumentando a sua condutividade elétrica. Associado a esses átomos de impurezas devemos ter níveis de energia não previstos no cristal “perfeito”, resultando inclusive em estados permitidos dentro do *bandgap* do semicondutor.

Semicondutores dopados pela adição de impurezas são chamados semicondutores extrínsecos, e são classificados em semicondutores tipo *n* ou tipo *p*, conforme é ilustrado na Figura 3. Para ilustrar, vamos tomar o silício (Si) como exemplo. O Si, quando na rede cristalina, faz 4 ligações com outros 4 átomos de Si. Se introduzirmos um dopante da família 15 (coluna 5A) da tabela periódica (capaz de fazer 5 ligações), este entrará de forma substitucional a um átomo de Si, e ficará com um elétron de ligação sobrando (impureza doadora). Este quinto elétron, sem formar par de ligação química, ficará fracamente ligado ao seu átomo, sendo facilmente liberado para conduzir corrente elétrica. Como a condução desse material será feita predominantemente por cargas negativas (elétrons), ele é chamado de semicondutor tipo *n*. Por outro lado, se o dopante pertencer à família 13 (coluna 3A) da tabela periódica (capaz de fazer 3 ligações), a falta de um elétron ocasionará uma ligação incompleta (impureza aceitadora). Esta ligação química incompleta pode facilmente receber um elétron de uma ligação vizinha, formando-se assim, um buraco (portador de carga positiva). Nesse caso, a condução elétrica será feita predominantemente por cargas positivas, e o material é caracterizado como semicondutor do tipo *p*. Como já foi mencionado, SnO_2 apresenta características de semicondutor tipo *n*, e os aspectos referentes à dopagem dessa matriz serão discutidos na seção 1.4.

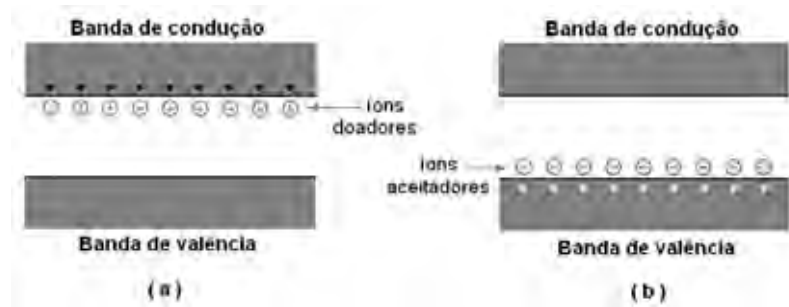


Figura 3. Esquema da estrutura de bandas de um semiconductor extrínseco (a) tipo *n* e (b) tipo *p* (adaptado de Sze, 2002).

1.2 Interesse em SnO₂ dopado com Ce

Nos últimos anos houve diversas tentativas de dopar semicondutores com íons terras-raras, considerando que este tipo de material pode contribuir para a inovação tecnológica, propiciando a criação de novos dispositivos opto-eletrônicos. A produção de dispositivos ópticos integrados requer filmes finos com baixa perda óptica, e dopados com elementos opticamente ativos como os íons terras-raras, que apresentam transições radiativas em um largo intervalo de comprimentos de onda, cobrindo do ultravioleta ao infravermelho (Gu et al., 2003). A combinação desses íons com semicondutores de *gap* largo é responsável por uma maior eficiência na emissão, visto que a utilização desses tipos de semicondutores minimiza o efeito denominado de saturação (ou *quenching*) do sinal luminescente (Viana, 2005). Esse efeito é responsável pela diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura, sendo observado principalmente em semicondutores de *gap* estreito, o que diminui o intervalo de temperatura em que poderiam ser aplicados. Por esse motivo a utilização de semicondutores de *gap* largo passou a ser muito interessante, já que estudos indicam que o *gap* é inversamente proporcional ao *quenching* da luminescência (Faveneec et al., 1989). O dióxido de estanho é um semiconductor de *gap* largo da ordem de 3,5-4,0eV

(Rockenberger et al., 2000; Gupta et al., 2004) e tem sido usado como matriz para materiais fosforescentes (Nogami et al., 2002; Gu et al., 2004).

Geralmente íons terras-raras apresentam linhas de emissão 4f-4f. Porém alguns terras-raras, entre eles o cério, podem exibir emissão proveniente da transição 5d-4f. O íon Ce^{3+} (trivalente) apresenta uma banda larga de emissão no azul, tendo sido reportada em torno de 489nm em uma matriz de vidro de zinco borossilicato, e atribuída à transição do nível excitado 5d (^2D) para o estado fundamental 4f¹ ($^2\text{F}_{5/2}$) (Annapurna et al., 2004). Por outro lado, a introdução do dopante terra-rara (nesse caso o Ce) na matriz de SnO_2 inibe o crescimento dos cristalitos, resultando em cristalitos nanoscópicos (de 3 a 10nm) (Moraes et al., 2005), o que diminui a mobilidade eletrônica nesse material, pois quanto menor o tamanho dos cristalitos, maior será o seu número, aumentando com isso, a densidade de barreiras de potencial intergranular (esse assunto será melhor discutido nas seções 1.4 e 1.6).

Visando uma contribuição para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos, este trabalho tem como objetivo compreender melhor os mecanismos de transporte elétrico presentes nesses filmes finos de SnO_2 dopados com Ce. Esse estudo, aliado com a transição do íon Ce^{3+} no azul, pode fornecer o suporte necessário para o desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes. É importante ressaltar que essa eletroluminescência referente à dopagem com o íon Ce^{3+} já foi observada anteriormente em uma matriz de SrS (Tanaka et al., 1987a,b).

1.3 A matriz SnO_2

Dióxido de estanho (SnO_2) é um óxido metálico formado pela combinação de estanho (Sn^{4+}) com oxigênio (O^{2-}). Em sua forma ideal, não é um bom condutor, entretanto devido à presença de vacâncias de oxigênio e de átomos intersticiais de Sn, que agem como

sítios doadores na matriz, acaba por apresentar naturalmente características semicondutoras do tipo *n*. Cristais de SnO_2 são obtidos do mineral cassiterita, e possui um sistema cristalino tetragonal com uma estrutura do tipo rutilo (Abello et al., 1998), apresentando os planos (110) como predominantes. Sua cela unitária contém 6 átomos, sendo 2 de estanho e 4 de oxigênio, como ilustra a Figura 4.

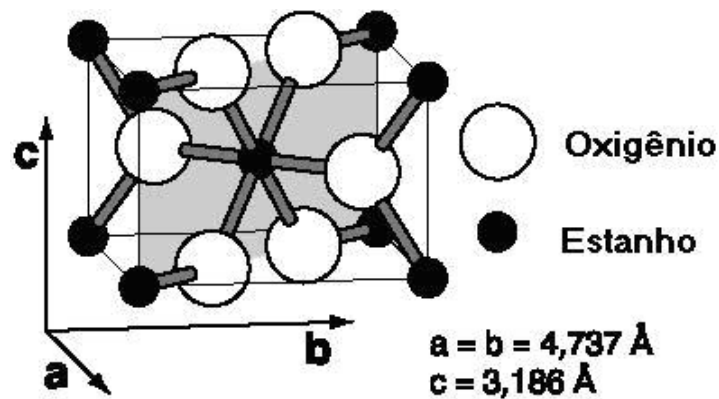


Figura 4. Esquema da cela unitária tetragonal de SnO_2 (estrutura rutilo). Estão indicados os parâmetros de rede (a , b e c) e o plano (110), o qual está em destaque na cor cinza. Esferas brancas representam átomos de oxigênio e pretas, átomos de estanho.

SnO_2 quando produzido na forma de filmes finos apresenta boa condutividade elétrica, transparência de cerca de 90% na região do visível e alta refletividade no infravermelho (Ray et al., 1998). A combinação desta alta transparência e condutividade permite sua utilização como eletrodos transparentes (Cardoso et al., 2005). Outra aplicação que merece destaque é sua utilização como varistores (Santos et al., 2001), devido ao comportamento não-linear observado em curvas de corrente em função da voltagem. O material SnO_2 também pode ser usado como base para a construção de sensores de gás (Watson et al., 1993; Adamowicz et al., 2008), sendo sua aplicação mais conhecida.

1.4 Dopagem de SnO₂ com Ce

O íon Ce³⁺ quando incorporado em vidros ou cristais tem uma configuração eletrônica no estado fundamental 4f¹ e no estado excitado 5d¹. Transições ópticas entre esses estados são transições de dipolo elétrico permitidas (Annapurna et al., 2004). O nível 5d apresenta uma forte interação com a rede e a primeira transição de dipolo sofre um deslocamento para o vermelho quando incorporado em um cristal, tendo menor energia comparado a um íon livre (Dorenbos, 2001). Diferentes tipos de vidros (fosfato, borato, silicato e germanato) quando dopados com Ce³⁺ apresentam uma emissão variando entre 300 a 440nm, dependendo da matriz (Bei et al., 2007). Recentemente uma emissão eletroluminescente na região do azul (440nm) em SiO₂ dopado com Ce³⁺ foi reportada, a qual teve sua eficiência aumentada pela codopagem com Gd³⁺, causada pelo processo de transferência de energia (Sun et al., 2006).

A diferença entre o tamanho do raio iônico e a carga do íon terra-rara com relação ao Sn⁴⁺ é um obstáculo para a incorporação desse íon na rede de SnO₂, o que leva a uma baixa eficiência quântica no processo de luminescência. Porém, no intuito de se amenizar esse problema, em geral pode-se utilizar como alternativa a codopagem e a produção de uma matriz com nanopartículas (Zhang et al., 2005). Com o propósito de se produzir uma matriz com partículas nanoscópicas, o processo sol-gel vem sendo bastante empregado (Gu et al., 2003; Gu et al., 2004). Tem sido observado que os terras-raras (*rare-earth* - RE) apresentam um baixo limite de solubilidade, em torno de 0,05% em mol, e o excesso de dopante é segregado no contorno de grão formando uma nova fase RE₂Sn₂O₇ (Matsuoka et al., 1983). Isso levaria a um aumento na resistividade elétrica, devido ao maior espalhamento de elétrons na região do contorno de grão das amostras, como será melhor discutido na seção 4.3.

Neste trabalho, a dopagem foi feita com íons de Ce de valência +3 e +4. Quando introduzimos o íon Ce^{4+} , acreditamos que ele esteja entrando na rede de forma substitucional (Maciel et al., 2003), já que o Sn também faz quatro ligações, apesar da diferença de raio iônico (assunto que será melhor discutido através das análises feitas utilizando o refinamento estrutural Rietveld na seção 4.1). No caso da dopagem com o íon Ce^{3+} (que também acreditamos que esteja entrando na rede de forma substitucional ao Sn^{4+} , de acordo com os resultados apresentados na seção 4.1), além da diferença dos raios iônicos, esse íon não é capaz de fazer as quatro ligações que o Sn^{4+} fazia, pois ele só tem três elétrons de valência, assim um elétron adicional é aceito para formar as quatro ligações ao redor do Ce, deixando uma ligação incompleta. Neste caso, o íon Ce^{3+} agiria como um aceitador e tal dopagem levaria a um alto grau de compensação de carga com os elétrons já existentes, deixando o material com uma menor concentração de elétrons livres.

Acreditamos que o aspecto mais importante nesse trabalho é com relação às propriedades elétricas dos filmes finos de SnO_2 dopados com Ce. Como temos um material com cristalitos nanoscópicos (de acordo com os resultados da Tabela 1, que será apresentada na seção 4.1), há uma densidade grande de regiões intergranulares, que são regiões que apresentam uma alta taxa de espalhamento de portadores de cargas (assunto que será novamente abordado na seção 1.7). Por essa razão, se torna importante compreender como é a mobilidade de portadores nas regiões intergranulares, sendo que esse estudo foi feito analisando os mecanismos de transporte elétrico presentes nessas regiões.

1.5 Adsorção de oxigênio em filmes finos de SnO_2

Como já foi mencionado na seção 1.3, uma das principais aplicações dos filmes finos de SnO_2 é como sensor de gás. Isso é devido à facilidade na mudança de sua

condutividade em presença de um gás combustível (Watson et al., 1993). Quando o material SnO_2 está na presença de ar puro (pressão ambiente), ocorre a adsorção de espécies de oxigênio na forma de íons negativos (O_2^- , O^- ou O^{2-}) sobre toda a sua superfície. Essa adsorção acontece preferencialmente no contorno de grão, pois essa região é constituída por uma pequena camada de átomos desorientados. Quando esses átomos de oxigênio são dissociados para formar as espécies iônicas, que acabam adsorvendo na superfície do material, eles removem elétrons livres da banda de condução de SnO_2 , formando então, um espaço de cargas associado a uma barreira de potencial. A altura desta barreira depende da concentração de equilíbrio das espécies de oxigênio adsorvidas. A esquematização da barreira de potencial formada no contorno de grão pode ser vista na Figura 5.

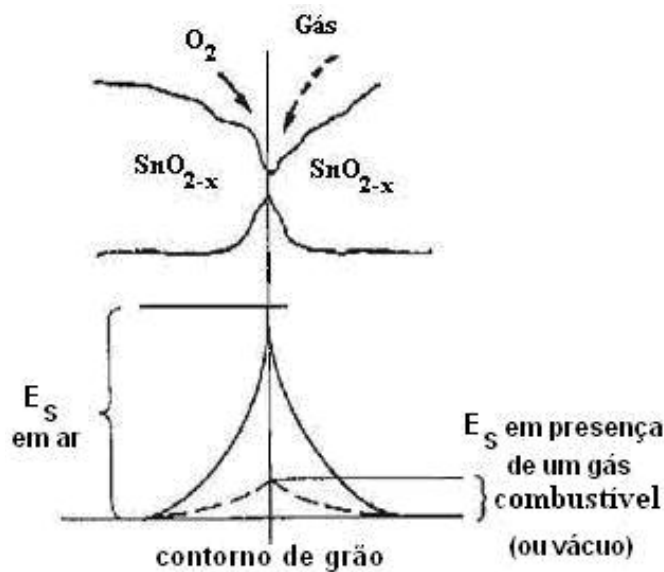
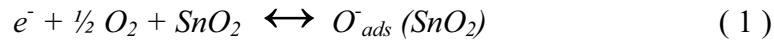


Figura 5. Diagrama esquemático da barreira de potencial (E_S é a altura da barreira de potencial) no contorno de grão de SnO_2 , em ar e na presença de um gás combustível ou vácuo (adaptado de Watson et al., 1993).

Assim, a detecção dos gases nestes dispositivos sensores está profundamente relacionada às propriedades estruturais da superfície de SnO_2 . Em ar, como os elétrons da banda de condução do material são removidos, há um aumento na resistividade da superfície.

Em presença de um gás combustível, o oxigênio adsorvido reage com o gás, liberando elétrons para a banda de condução e diminuindo a altura da barreira de potencial, proporcionando um aumento na condutividade. Esta variação da condutividade em presença de uma atmosfera diferente é a forma básica de detecção do gás.

Esta adsorção pode ser explicada devido às reações de O_2 com elétrons (e^-) sobre a superfície e contorno de grão do material policristalino. As reações destes portadores de carga com oxigênio, pode ser representada pela equação 1 (adaptado de Messias et al., 1999).



Onde: $O_{ads}^-(SnO_2)$ representam átomos de oxigênio adsorvidos, carregados negativamente.

Esta reação representa um processo dinâmico, no entanto se o sistema estiver em vácuo, a reação no sentido direto tem menor probabilidade de ocorrer, já que o oxigênio gasoso é continuamente eliminado do sistema pela bomba de vácuo. Nesse caso também temos a diminuição da altura da barreira de potencial, como visto na Figura 5. Com isso, o sentido inverso da reação 1 é dominante. O efeito global é um excesso de elétrons e maior mobilidade eletrônica, resultando em um aumento da condutividade.

1.6 Transmitância e refletância no infravermelho

Filmes finos de SnO_2 são caracterizados por uma transmitância alta na região do visível (cerca de 90%), e uma menor transmitância na região do infravermelho, fato este relacionado com o aumento da refletância. Através de trabalhos anteriores, utilizando filmes de SnO_2 dopado com Sb^{5+} , concluiu-se que este aumento da refletância é proporcional ao

aumento da concentração da dopagem com Sb (Geraldo et al., 2003). Optamos por reproduzir aqui essas medidas de refletância e transmitância no infravermelho com intuito de servir de base comparativa aos nossos resultados. Ao contrário do Sb^{5+} que age como íon doador, o aumento da refletância deve estar associado com a diminuição da concentração de Ce^{3+} , devido o seu comportamento aceitador quando introduzido na matriz de SnO_2 . Na seção 4.2 discutiremos com mais detalhes a relação entre as curvas de refletância e transmitância, devido à variação da concentração do íon dopante Ce^{3+} .

O aumento da reflexão na região do infravermelho pode ser interpretado usando a teoria clássica de Drude do gás de elétrons (Ashcroft et al., 1976), que de forma geral, relaciona este fenômeno com o aumento da concentração de portadores. Em filmes com altas concentrações de portadores (cerca de 10^{20} cm^{-3}) (Santhi et al., 1980), pode ocorrer o fenômeno de ressonância plasma, onde a reflexão da radiação incidente está relacionada com a constante dielétrica complexa $\varepsilon(w)$ da forma mostrada na equação 2.

$$\varepsilon(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} \quad (2)$$

Onde:

w_p e $\lambda_p \rightarrow$ frequência e comprimento de onda da oscilação plasma

w e $\lambda \rightarrow$ frequência e comprimento de onda da radiação incidente

A frequência de oscilação plasma (w_p) é dada pela equação 3 (Santhi et al., 1980).

$$w_p^2 = (4\pi N e^2) \cdot (\varepsilon_m \varepsilon_0 m^*)^{-1} \quad (3)$$

Onde:

$N \rightarrow$ concentração de elétrons livres

ε_m e $\varepsilon_0 \rightarrow$ constante dielétrica do meio e do vácuo, respectivamente

$m^* \rightarrow$ massa efetiva do elétron

Se $\lambda < \lambda_p$, a constante dielétrica complexa mostrada na equação 2 é positiva e as soluções da equação de onda tornam-se oscilatórias (Ashcroft et al., 1976), assim a radiação pode se propagar. Contudo, se $\lambda > \lambda_p$, $\varepsilon(w)$ tem valor negativo e as soluções da equação de onda decaem exponencialmente, e a radiação não pode se propagar através dos filmes, sendo assim esperada uma alta refletância.

1.7 Mecanismos de espalhamento de portadores de carga

Filmes finos policristalinos de SnO_2 produzidos via *sol-gel-dip-coating* são compostos basicamente por uma grande quantidade de cristalitos. Dentro de cada cristalito os átomos são arranjados de maneira periódica, permanecendo com a mesma estrutura cristalina da cassiterita, e podem ser considerados como pequenos cristais isolados. Segundo Gleiter (2000) as regiões entre cristalitos adjacentes são denominadas de contorno de grão, no caso de materiais nanoestruturados, ou seja, para materiais e/ou dispositivos com dimensões reduzidas que são formados por partículas de tamanhos nanométricos. Com base nos nossos resultados, que mostram que nossos filmes finos apresentam cristalitos nanoscópicos, utilizaremos essa definição.

O contorno de grão é uma estrutura complexa constituída por uma pequena camada de átomos desorientados, isso acontece porque nessa região ocorre a transição entre diferentes orientações nas vizinhanças dos cristalitos. Com isso, o contorno de grão é uma

região onde podemos observar uma quebra na periodicidade da rede, e caracterizado por um grande número de defeitos ocasionados por ligações atômicas incompletas. No que diz respeito à condução elétrica, a região do contorno de grão apresenta uma menor mobilidade eletrônica comparada com a região interna do cristalito.

Na região do contorno de grão, devido à desordem atômica, a camada de depleção possui muitos defeitos. Assim, nessas regiões ocorre uma maior adsorção de oxigênio (conforme já discutido na seção 1.5), resultando em uma concentração de armadilhas com densidade de cargas Q_t . Para se entender a importância dada nesse trabalho aos mecanismos de transporte elétrico presentes nas regiões intergranulares, foi feita uma breve revisão de trabalhos realizados anteriormente (Bruneaux et al., 1991; Geraldo, 2001) para mostrar a influência dos mecanismos de espalhamento de portadores de cargas nas propriedades elétricas das nossas amostras. Nesse caso, é definida uma quantidade adimensional X , dada pela equação 4, que representa a razão de carga aprisionada (Q_t) no contorno de grão, em relação a carga total disponível no cristalito, ou seja, X é a relação da região de depleção pelo tamanho total do cristalito (Bruneaux et al., 1991).

$$X = \frac{Q_t}{t N_d} \quad (4)$$

Onde:

$t \rightarrow$ tamanho do cristalito

$N_d \rightarrow$ concentração de portadores na região interna dos cristalitos

O transporte elétrico em filmes finos policristalinos de SnO_2 está relacionado aos mecanismos de espalhamento de portadores de carga na região interna dos cristalitos (*bulk*) e

na região do contorno de grão (Zhang et al., 1996). Sendo que essas duas contribuições são consideradas separadamente (Bruneaux et al., 1991).

a) região do bulk dos cristalitos → é caracterizada por uma mobilidade de portadores μ_{bulk} definida pela equação 5.

$$(\mu_{bulk})^{-1} = (\mu_{ii})^{-1} + (\mu_{po})^{-1} \quad (5)$$

Onde:

μ_{ii} → mobilidade devido ao espalhamento das impurezas ionizadas

μ_{po} → mobilidade devido ao espalhamento polar ótico (vibração da rede)

Filmes óxidos transparentes possuem uma grande quantidade de defeitos pontuais (vacâncias de oxigênio e íons intersticiais) (Zhang et al., 1996). Esses defeitos pontuais são geralmente ionizados, e tornam-se impurezas ionizadas, com isso essas impurezas ionizadas se tornam fortes centros de espalhamento de portadores de carga (Kireev, 1978). Já o espalhamento causado pelas vibrações da rede (espalhamento polar ótico) torna-se importante apenas com o aumento da temperatura (Puthey, 1968; Kireev, 1978).

b) região do contorno de grão → caracterizada pelo espalhamento de portadores no contorno de grão.

Essa região dos semicondutores policristalinos vem sendo bastante estudada, pois se sabe que o contorno de grão contém defeitos responsáveis pela captura de cargas. Esse

processo cria uma barreira de potencial na região de depleção, diminuindo a mobilidade eletrônica. No caso específico de SnO_2 , na região do contorno de grão existe uma forte tendência de acontecer a adsorção de íons de oxigênio que são responsáveis pela captura de elétrons da banda de condução. Isso resulta na formação de barreiras de potencial entre os cristalitos, e acaba por se tornar um importante mecanismo de espalhamento de elétrons. O fator de maior influência no cálculo da mobilidade devido ao espalhamento pelo contorno de grão, é o valor da altura dessa barreira de potencial, sendo que para filmes finos com alta resistividade, a barreira apresenta um valor considerado alto, entre 0,6 e 1,2eV (Tansley et al., 1984a,b).

Temos que, a resistividade total (ρ), vem da média ponderada das contribuições destas duas regiões (região do *bulk* (ρ_{bulk}) e da região do contorno de grão (ρ_g)), e é definida pela equação 6 (Bruneaux et al., 1991).

$$\rho = (1 - X)\rho_{bulk} + X\rho_g \quad (6)$$

Os filmes finos de SnO_2 dopados com Ce apresentam uma alta resistividade, isso é devido principalmente ao tamanho nanoscópico dos cristalitos que o formam (Tabela 1), como será discutido na seção 4. Isso leva a uma alta densidade de regiões intergranulares (regiões de contorno de grão), com isso, o fator Q_i (equação 4) apresenta um valor alto, aumentando também o fator X . Pode-se perceber pela equação 6 que, com um valor alto para X (valor próximo de 1), a principal contribuição para o valor da resistividade total (ρ) nesses filmes, se deve a região do contorno de grão. Este modelo mostra a importância dos mecanismos de condutividade elétrica na região intergranular.

1.8 Mecanismos de transporte elétrico acima da temperatura ambiente

Um importante mecanismo de transporte elétrico na região do *bulk* é o efeito Poole-Frenkel, já para a região do contorno de grão, destacam-se os mecanismos de emissão Schottky e de tunelamento (Ohring, 1992).

A identificação desses mecanismos de transporte acima da temperatura ambiente é um pouco difícil, pois processos diferentes podem mostrar dependências similares com o campo elétrico (Reis et al., 2004). Sob a influência de um campo elétrico aplicado, elétrons, buracos e íons podem migrar, aumentando o valor da corrente medida. A identificação desses mecanismos é muito importante para entender a relação entre alguns parâmetros do material e os resultados de corrente-voltagem. Existem duas características interessantes do transporte elétrico para esses filmes: a relação entre a densidade de corrente (J) e o campo elétrico aplicado (E) são frequentemente não-ohmicos, e, com exceção do tunelamento, os mecanismos de condução são ativados termicamente (Ohring, 1992).

1.8.1 Emissão Schottky

A emissão termoiônica Schottky é caracterizada por uma diminuição da barreira de potencial na junção metal-semicondutor, sendo que os elétrons na superfície do metal ou do semicondutor transitam sobre essa barreira atenuada. A origem dessa diminuição na barreira ou efeito Schottky, é devido ao campo elétrico aplicado (Chang et al., 2001). A Figura 6 mostra o diagrama esquemático do efeito Schottky numa junção metal-semicondutor, onde a barreira ideal é representada pela linha AB, e a barreira atenuada pelo efeito Schottky é representada pela linha pontilhada AC.

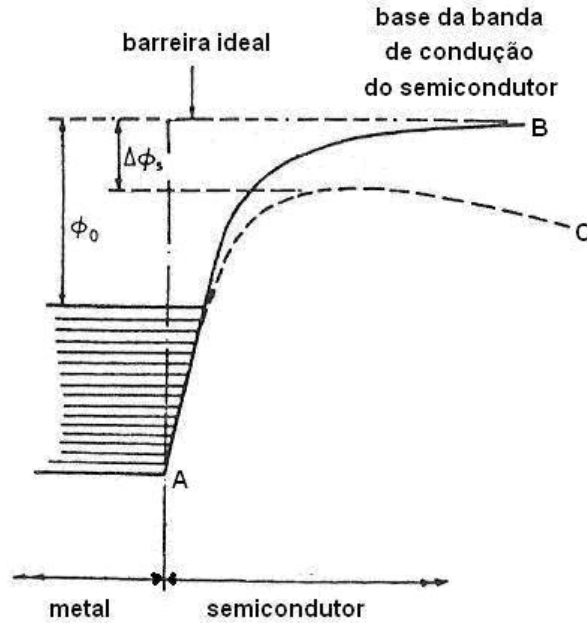


Figura 6. Efeito Schottky em uma junção metal-semicondutor. Φ_0 representa a barreira de potencial e $\Delta\Phi_s$ a diminuição da barreira devido ao efeito Schottky (adaptado de Simmons, 1971).

Para materiais semicondutores policristalinos, que é o caso dos nossos filmes finos de SnO_2 , pode-se fazer uma aplicação desse modelo de barreira Schottky para as barreiras de potencial localizadas no contorno de grão (Malagù et al., 2002; Korotkov et al., 2004). Assim, o efeito Schottky é responsável por uma diminuição da barreira de potencial formada entre grãos adjacentes, e a condução dos elétrons ocorre sobre essa barreira. Segundo essa análise, a densidade de corrente (J) é expressa de acordo com a equação 7, conhecida como equação de Richardson-Schottky (Simmons, 1971).

$$J = A_R T^2 \exp \frac{-(\phi - \beta_s E^{1/2})}{k T} \quad (7)$$

Onde:

$J \rightarrow$ densidade de corrente

$A_R \rightarrow$ constante de Richardson

$T \rightarrow$ temperatura (K)

$\phi \rightarrow$ altura da barreira de potencial

$\beta_s \rightarrow$ coeficiente de emissão Schottky

$E \rightarrow$ campo elétrico aplicado

$k \rightarrow$ constante de Boltzmann

Por sua vez, a constante de Richardson (A_R) é dada pela equação 8.

$$A_R = \frac{4 \pi m^* q k^2}{h^3} \quad (8)$$

Onde:

$m^* = 0,3 \cdot m_0 \rightarrow$ massa efetiva do elétron na banda de condução de SnO₂ (Batzill et al., 2005)

$q \rightarrow$ carga do elétron

$h \rightarrow$ constante de Planck

Desenvolvendo a equação 7, temos:

$$\ln J = \ln A_R T^2 - \frac{\phi - \beta_s E^{1/2}}{k T} \rightarrow \ln J = \ln A_R T^2 - \frac{\phi}{k T} + \frac{\beta_s}{k T} E^{1/2} \quad (9)$$

Podemos notar pela equação 9 que, se o material é dominado pela emissão Schottky e então for construído um gráfico de $\ln J \times E^{1/2}$, este apresentará um

comportamento linear. Com isso, estimando-se a tangente da parte linear da curva, pode-se calcular o valor dos parâmetros ϕ e β_s através das equações 10 e 11, obtidas a partir da equação 9.

$$coef.linear = \ln A_R T^2 - \frac{\phi}{kT} \quad (10)$$

$$coef.angular = \frac{\beta_s}{kT} \quad (11)$$

1.8.2 Tunelamento

O mecanismo de tunelamento envolve transporte de cargas através de um isolante separado por dois condutores extremamente próximos. Em nosso caso, a condução elétrica ocorre pelo tunelamento de elétrons quando o espaço entre as partículas é suficientemente pequeno. Se o valor de energia for alto o bastante, o elétron penetra horizontalmente pela barreira de potencial. Esse efeito não pode ser explicado pela mecânica clássica, pois é um fenômeno quântico, onde a função de onda de um elétron no *bulk* se estende até o contorno do grão, existindo a probabilidade do elétron estar nessa região. Se o contorno de grão for estreito o suficiente (por volta de 30 Å), a função de onda desse elétron pode se estender até o grão adjacente (Ohring, 1992). A equação 12 representa o mecanismo de tunelamento.

$$J = J_0 E^2 \phi^{-1} \exp \frac{-[B_T (q \phi)^{3/2}]}{E} \quad (12)$$

Onde:

$J \rightarrow$ densidade de corrente

$J_0 \rightarrow$ constante, sendo que $J_0 = q^2 / (8\pi h)$

$E \rightarrow$ campo elétrico aplicado

$\phi \rightarrow$ altura da barreira de potencial

$B_T \rightarrow$ constante, sendo que $B_T = [8\pi(2m_0)^{1/2}] / (3hq)$

$q \rightarrow$ carga do elétron

Neste trabalho foi proposta a hipótese de também existir o mecanismo de tunelamento através da barreira de potencial, para justificar pequenos desvios de linearidade nas curvas de corrente-voltagem apresentadas na seção 4. A avaliação qualitativa do mecanismo de tunelamento é feita a partir do gráfico $\ln J/J_0 \times E^{1/2}$ de forma a poder comparar o formato da curva desse mecanismo com o formato da curva do mecanismo Schottky.

1.8.3 Emissão Poole-Frenkel

O efeito Poole-Frenkel ou ionização térmica de campo assistido é caracterizado pelo abaixamento da barreira de potencial de ionização quando existe a interação com um campo elétrico. Cargas aprisionadas dentro do *bandgap* do material localizadas em níveis de energia característicos de doadores podem ser transferidas para a banda de condução por processos de emissão interna. Com a aplicação de um campo elétrico, as bandas de energia se distorcem assimetricamente, e os elétrons aprisionados podem escapar por ativação térmica sobre a barreira de energia reduzida, correspondente à energia requerida para ionizar o doador. A Figura 7 mostra um diagrama esquemático do efeito Poole-Frenkel.

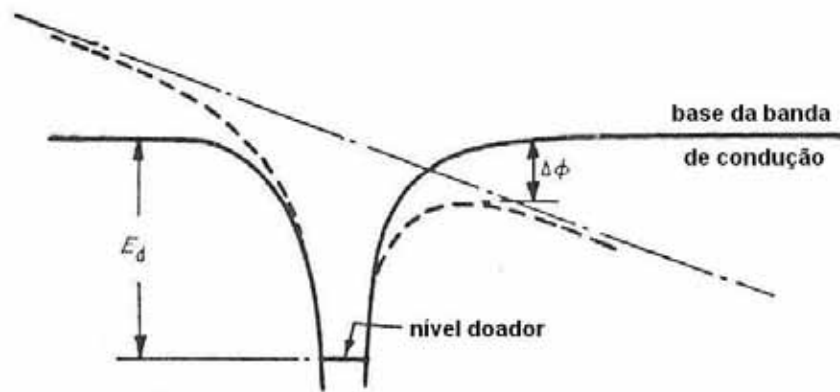


Figura 7. Efeito Poole-Frenkel com um nível característico de doador. E_d representa a barreira de potencial de ionização e $\Delta\phi$ a diminuição da barreira quando é aplicado um campo elétrico (adaptado de Simmons, 1971).

A equação 13 representa o mecanismo de emissão Poole-Frenkel (Ohring, 1992).

$$J = C E \exp \frac{-\left(E_i - \beta_{PF} E^{1/2}\right)}{k T} \quad (13)$$

Onde:

$J \rightarrow$ densidade de corrente

$C \rightarrow$ constante

$E \rightarrow$ campo elétrico aplicado

$E_i \rightarrow$ energia de ionização do centro coulombico

$\beta_{PF} \rightarrow$ coeficiente de emissão Poole-Frenkel

$T \rightarrow$ temperatura (K)

$k \rightarrow$ constante de Boltzmann

No início desse trabalho acreditávamos que a emissão Poole-Frenkel fosse um dos mecanismos de transporte que influenciavam nas propriedades elétricas de nossas amostras.

Porém no decorrer do trabalho, não foi constatado a presença desse mecanismo nas medidas realizadas nos filmes finos, pois como será visto na seção 4.3, os mecanismos encontrados foram o de emissão Schottky e Tunelamento.

2 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Esta seção apresenta comentários sobre os fundamentos do processo sol-gel, com o qual foram produzidas as amostras. É descrito o processamento da suspensão coloidal e a posterior obtenção do xerogel (pó), bem como a deposição dos filmes finos através da técnica de *dip-coating*. Por fim, é mostrado como foi feita a evaporação dos contatos elétricos nos filmes finos.

2.1 Processo sol-gel

O processo sol-gel é usado para a produção de uma variedade de materiais como fibras, monolitos, pós e filmes finos, sendo esse último uma das aplicações comerciais mais antigas envolvendo esse tipo de tecnologia (Gu et al., 2003; Hu et al., 2004; Rizzato et al., 2005). Esse processo apresenta como vantagens uma boa homogeneidade, fácil controle da espessura do filme, habilidade para revestir formas grandes e complexas, além de baixas temperaturas de preparação. As desvantagens do processo sol-gel são poucas, como contração do material durante o processo de secagem e sinterização, e um tempo prolongado para a conclusão do processo (Brinker et al., 1990).

Filmes finos formados por *dip-coating* (normalmente com espessuras menores que 1 μm) conseguem minimizar algumas desvantagens do processo sol-gel, pois além de consumir pequenas quantidades dos materiais precursores, podem ser processados rapidamente. Dessa forma, filmes finos produzidos com essa tecnologia são capazes de recobrir uniformemente ambos os lados dos substratos (Ray et al., 1998; Hu et al., 2004).

A transição de um líquido (sol – suspensão coloidal) para um sólido (gel – di ou multifásico) origina o nome sol-gel. Trata-se de um processo químico utilizado para síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas suspensas em um líquido, sol, e subsequente formação de um material em fase dupla, ou seja, um sólido ocupado com um solvente, gel úmido (Geraldo, 2001).

A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. Essas mudanças estruturais podem ser visualizadas na Figura 8. A princípio o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas – sol (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais e regiões de microgel (b). Estas regiões estruturadas crescem até aproximadamente a metade do volume total, deixando o sistema altamente viscoso, e o sol alcança o ponto de gel (c). A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, ocasionando a formação de uma rede contínua que ocupa todo o volume do sistema (d) (Hiratsuka et al., 1995).

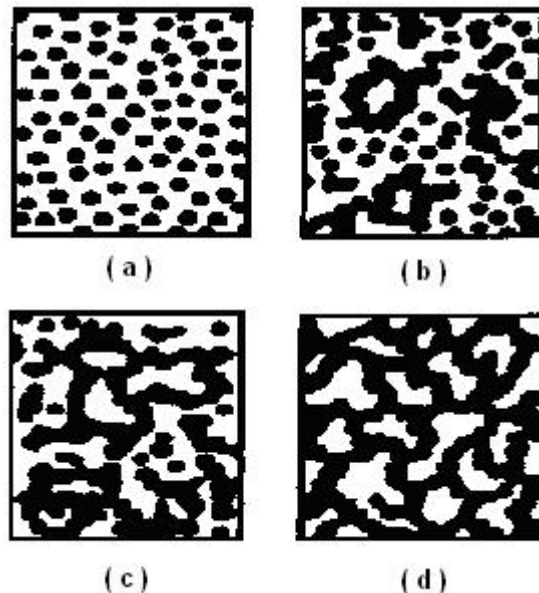


Figura 8. Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel (adaptado de Hiratsuka et al., 1995).

2.2 Preparação da suspensão coloidal

A suspensão coloidal foi obtida através do processo sol-gel. Para a dopagem de SnO_2 com Ce foi preparado uma solução aquosa de 0,5 molar do precursor Tetracloroeto de Estanho Penta-hidratado $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e adicionado a ela a quantidade desejada de Nitrato Cérico de Amônio $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ou Nitrato de Cério $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ na solução inicial, obtendo-se assim, uma dopagem com Ce^{4+} ou Ce^{3+} , respectivamente. Com isso foram obtidas soluções dopadas com 1% em mol de Ce^{4+} e dopadas com 1% e 0,1% em mol de Ce^{3+} , do dopante em relação ao SnO_2 .

Depois de adicionado o reagente dopante à solução aquosa em um béquer, sob constante agitação por meio de uma barra magnética, adiciona-se NH_4OH (concentrado) até elevar o pH a 11, promovendo o processo de hidrólise. Obtém-se assim, uma solução pastosa e esbranquiçada que é colocada em membranas permeáveis feitas de nitrato de celulose, mais conhecidas como “saquinhos” ou tubos de diálise. A suspensão sofre diálise contra água destilada por aproximadamente 10 dias para eliminação de íons cloreto e amônio (Cl^- e NH_4^+), que atravessam os poros dos tubos de diálise. Depois de concluído este processo, o sol apresenta uma coloração semitransparente, estando pronto para a produção dos filmes finos via *dip-coating*. A Figura 9 apresenta um esquema com os passos utilizados para a produção das suspensões de $\text{SnO}_2\text{:Ce}$.

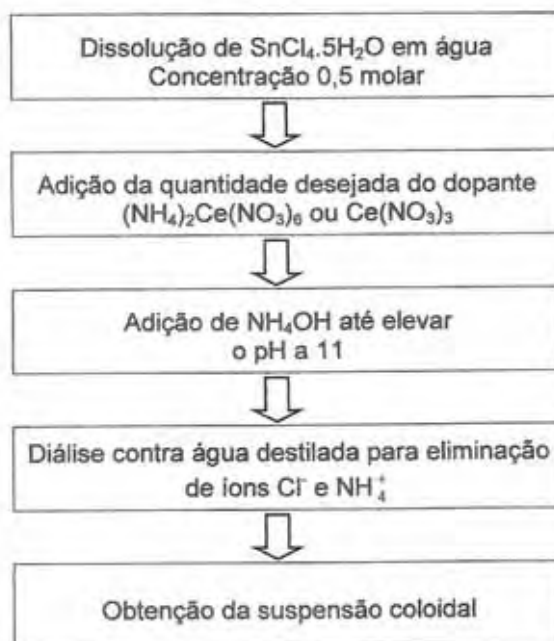


Figura 9. Esquema ilustrando a preparação da solução coloidal de SnO₂:Ce.

2.3 Tratamento da suspensão coloidal

Depois de preparada a suspensão coloidal, uma parte foi utilizada para a produção dos filmes finos e a outra parte para obtenção do xerogel.

A parte destinada à produção dos filmes foi retirada dos tubos de diálise e colocada em um béquer, sendo aquecida sob agitação magnética a uma temperatura de 100°C. Isso é feito com a finalidade de eliminar o dispersante (água), e deixar a suspensão coloidal mais concentrada (isso será melhor discutido na seção 2.6). Esse procedimento foi encerrado quando 70% do volume do dispersante foi eliminado por evaporação. Após esse processo, a suspensão estava pronta para ser depositada no substrato.

A parte destinada à obtenção do xerogel foi deixada secar em condições normais de temperatura e pressão. Depois do decorrer de alguns dias, aconteceu a eliminação do solvente e a transição de sol para gel. Após uma semana aproximadamente, o gel acabou

formando a estrutura de xerogel (pó), isso acontece com uma diminuição considerável do seu volume. O xerogel resultante é então submetido a um tratamento térmico de 1000°C durante 6 horas, com o intuito de melhorar a sua cristalinidade, visto que esses valores de temperatura e tempo são os que apresentaram melhores resultados em estudos feitos anteriormente (Moraes, 2002). O principal motivo para a produção do xerogel de $\text{SnO}_2\text{:Ce}$ nesse trabalho, é a sua utilização nas medidas de caráter estrutural (difração de raios X), como será discutido na seção 3.1.

2.4 Preparação do substrato

Os substratos utilizados para a deposição das suspensões coloidais foram lâminas de vidro borossilicato com espessura variando entre 0,8 a 1,1 mm. A limpeza do substrato é fundamental para a boa qualidade das amostras, visto que, para ocorrer uma deposição homogênea do filme por toda a lâmina, o substrato deve estar livre de impurezas. Para eliminar essas possíveis impurezas incrustadas sobre a superfície da lâmina, estas foram mantidas em solução detergente 10% (Extram MA 02 neutro da Merck) por 24 horas, em seguida foram lavadas com água destilada em abundância. O excesso de água foi retirado do substrato com auxílio de um secador serigráfico modelo HL 500.

2.5 Técnica de deposição por molhamento (*dip-coating*)

Nesse trabalho foi utilizada a técnica de *dip-coating* para a produção dos filmes finos. Este processo consiste na imersão de um substrato, previamente limpo e sem contaminação, conforme descrito na seção 2.4, em uma suspensão coloidal, a fim de formar uma fina camada do material de depósito. Essa imersão é feita controlando-se a velocidade, e

em seguida, o substrato é retirado à mesma velocidade, normalmente à temperatura ambiente. À medida que o substrato emerge, a suspensão adere ao mesmo ocasionando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, levando de início, à formação de uma camada de gel úmido constituída pelas partículas coloidais. Em seguida, com o prosseguimento da secagem ou gelatinização, é formado uma camada sólida (filme). Desta forma o processo de *dip-coating* foi dividido por Scriven (Brinker et al., 1990) em cinco estágios: imersão, emersão, deposição, evaporação e drenagem. Esses estágios podem ser vistos na Figura 10.

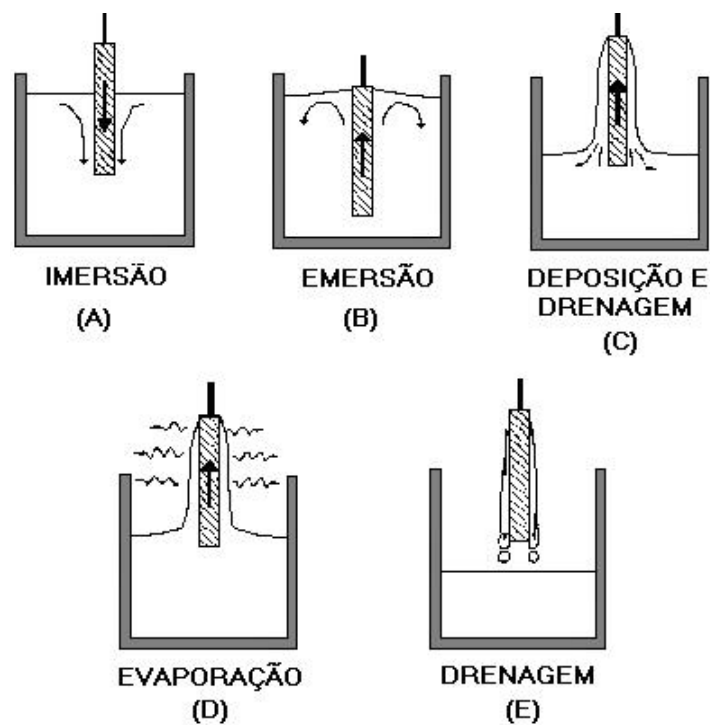


Figura 10. Os cinco estágios durante a formação de filmes finos através da técnica *dip-coating* (A-E). Imersão e emersão ocorrem sequencialmente, enquanto os três últimos passos, deposição, evaporação e drenagem ocorrem simultaneamente (adaptado de Brinker et al., 1990).

Com relação à espessura do filme, é importante observar a influência de alguns fatores como velocidade de emersão do substrato, concentração da solução e o número de camadas depositadas, o que torna essencial ter um bom controle sobre os parâmetros de deposição. Estudos feitos em filmes de SnO_2 mostram que quanto maior a velocidade de

imersão do substrato, maior é a espessura dos filmes; da mesma forma que soluções mais concentradas também levam a filmes com maior espessura (Ray et al., 1998). A espessura dos filmes naturalmente também aumenta para um número maior de camadas depositadas sobre o substrato. O número de camadas depositadas, ou seja, a espessura do filme, também influencia em sua cristalinidade. Para um número maior de camadas a cristalinidade aumenta. Se a espessura do filme for muito pequena (um depósito, por exemplo), resultará em filmes predominantemente amorfos (Ray et al., 1998).

Outra vantagem de se produzir filmes finos pelo processo sol-gel e utilizar a técnica de deposição *dip-coating* é a facilidade de introdução de espécies dopantes no volume do sol no início do processo antes de sua deposição no substrato. Porém, em alguns casos, os átomos dopantes podem ser eliminados por evaporação da solução quando os filmes são submetidos a tratamentos térmicos. Este processo dependerá dos reagentes usados, das espécies iônicas formadas no sol e de suas interações com o solvente (Rizzato, 1999).

2.6 Deposição dos filmes finos

Neste trabalho, utilizamos a técnica de *dip-coating* para a deposição dos filmes, conforme descrita na seção anterior. Os parâmetros controlados foram: velocidade de imersão/emersão, tempo de gelatinização e a temperatura/tempo de calcinação. Os filmes foram depositados sobre os substratos utilizando um controlador microprocessado MQCTL200-MP acoplado a um deslocador programável MQBS1/3020 da Microquímica a uma velocidade de imersão/emersão de 10 cm/min. Essas amostras foram depositadas em temperatura ambiente, gelatinizadas em ar por 20 minutos e tratadas a 400°C por 10 minutos em um forno EDGCON 3P. A Figura 11 ilustra o procedimento utilizado para a deposição dos filmes finos.

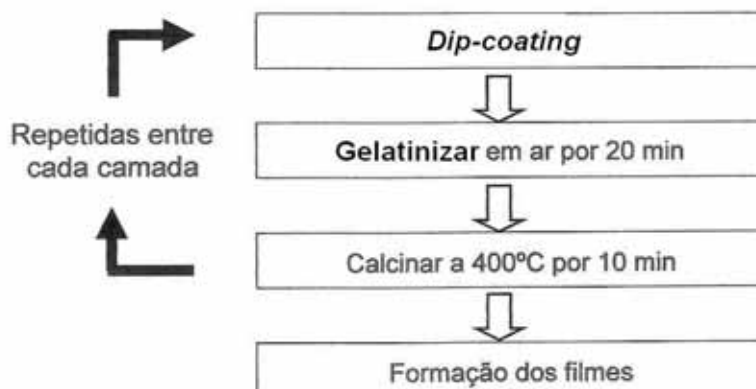


Figura 11. Procedimento utilizado para a deposição de filmes finos.

Este procedimento foi repetido até que se atingisse o número de camadas desejadas, sendo que nesse trabalho todos os filmes foram produzidos com 10 camadas (número de camadas padronizado pelo grupo (Morais et al., 2005; Geraldo et al., 2006)). Quando esse número de camadas foi atingido, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico final a uma temperatura de 550°C por 1 hora no mesmo forno usado para a calcinação. Essa temperatura é utilizada porque neste intervalo todas as espécies de oxigênio adsorvidas (O^- e O^{2-}) já foram eliminadas, aumentando assim, a condutividade elétrica dos filmes (Yamazoe et al., 1979). Este tipo de procedimento promove a deposição de camadas homogêneas, e conseqüentemente, a produção de filmes menos porosos e transparentes (Geraldo, 2001).

A Figura 12 ilustra uma fotomicrografia feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), da seção transversal de um filme fino de $SnO_2:1\%Ce^{3+}$. Essa medida foi feita em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki, atualmente no Instituto de Biociências de Botucatu (IBB – UNESP). O filme corresponde ao filete na parte central da figura, sendo que abaixo dele está apresentado o substrato de vidro borossilicato e acima o ar.

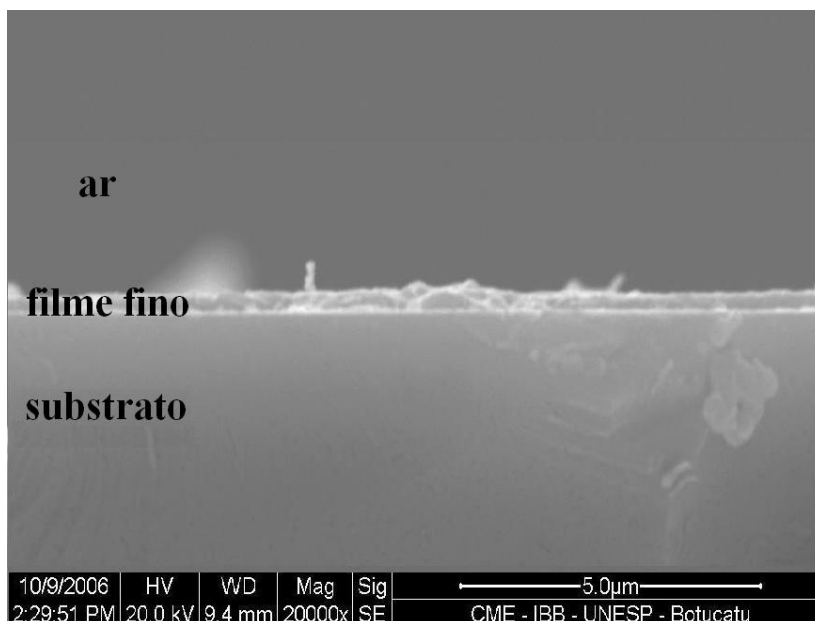


Figura 12. Fotomicrografia de um filme fino de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{3+}$.

Podemos estimar o valor da espessura do filme fino utilizando a escala apresentada na Figura 12. Fazendo isso, temos um valor de aproximadamente 350nm. Medidas de MEV feitas anteriormente (Geraldo et al., 2003) indicavam um valor de 300nm. Naquela época não se concentrava a solução (evaporação de 70% do dispersante, deixando a solução mais viscosa) antes de produzir os filmes; por isso eles eram preparados com 30 camadas, levando um tempo muito longo para a produção, e aumentando a probabilidade de ocorrência de defeitos inter-camadas. A partir do resultado apresentado na Figura 12, foi constatado que os filmes produzidos recentemente com 10 camadas, correspondem aproximadamente aos filmes feitos com 30 camadas (sem a concentração da solução), no que diz respeito à espessura. Naturalmente, devido ao menor número de camadas, a qualidade óptica e morfológica é bem superior, além do tempo de preparo ser bastante reduzido.

2.7 Evaporação dos contatos elétricos

Para realização das medidas de caracterização elétrica, foi necessária a evaporação de contatos metálicos nos filmes finos. Tal procedimento foi feito através de evaporação resistiva utilizando estanho metálico (Sn) da marca Aldrich e pureza de 99,8%, em uma evaporadora EDWARDS Auto 306. Foi usada uma massa de 0,1g de Sn em um cadinho de molibdênio. A corrente elétrica aplicada ao cadinho foi sendo aumentada gradativamente, até atingir o valor de 3A, nesse momento, o cadinho ficou totalmente incandescente e o metal foi completamente evaporado. A pressão na câmara durante o procedimento de evaporação do Sn foi da ordem de 10^{-5} torr.

Os contatos metálicos foram evaporados em formato retangular e dispostos paralelamente na superfície do filme. Foi utilizada uma “máscara de sombra” que permitiu padronizar em todos os filmes o mesmo formato e a mesma distância entre os contatos, sendo que a largura de cada contato foi de 5mm e a distância entre eles foi de 7mm. A Figura 13 mostra em uma visão frontal e lateral as dimensões das amostras, bem como a geometria dos contatos superficiais.

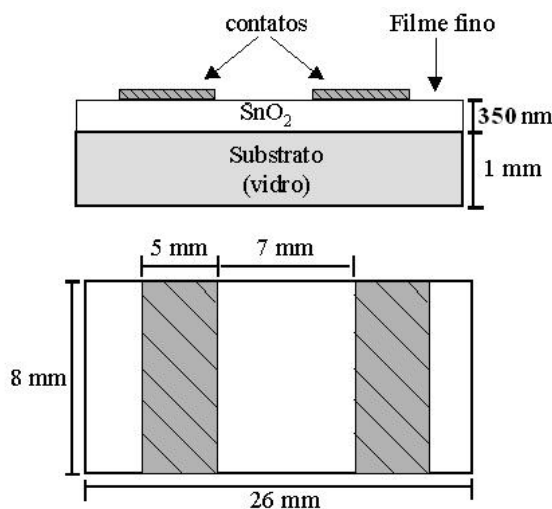


Figura 13. Ilustração de um filme fino com contatos de Sn, em uma visão frontal e lateral.

Após a evaporação do metal, as amostras sofreram tratamento térmico para que o metal do contato pudesse difundir para dentro do filme, criando uma região altamente dopada. Sabe-se que na interface entre um metal e um semiconductor existe uma barreira de potencial Schottky (Ohring, 1992), o que pode ocasionar características não-lineares em curvas de corrente-voltagem. A difusão do contato pode diminuir a região de depleção dessa barreira, devido à criação de uma região altamente dopada adjacente à interface, e consequentemente diminuir esse efeito não-linear. A temperatura do tratamento térmico realizado foi de 200°C (temperatura próxima ao ponto de fusão desse metal, cujo valor é de 231,93°C (Lide, 2003)) por 30 minutos em um forno EDGCON 3P. Essa temperatura foi utilizada porque acima de 200°C pode haver oxidação do Sn, levando à formação de SnO, que diminui a condutividade do contato (Ravaro et al., 2006).

3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Esta seção traz comentários sobre os princípios físicos envolvidos nas técnicas de caracterização empregadas para a investigação das propriedades dessas amostras. É apresentada na seção 3.1 a técnica de difração de raios X e o método de refinamento estrutural Rietveld. A seção 3.2 traz comentários sobre a técnica de absorção óptica. Por fim, a seção 3.3 mostra como foram realizadas as medidas de caracterização elétrica e traz uma descrição do aparato experimental utilizado.

3.1 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural das amostras de SnO_2 dopadas com Ce foi feita através de medidas de difração de raios X (DRX), que serviram para identificação das fases presentes. Também foram feitas análises utilizando o método de refinamento estrutural Rietveld, em colaboração com o Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro, pertencente ao IBB, na época.

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC equipado com uma fonte de radiação de Cu ($K_\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$) e um filtro de Ni para remover a radiação referente a linha K_β . Foram utilizadas amostras em forma de pó (utilizando para a medida o método do pó) e filme fino (método do ângulo rasante). No caso da medida para filme fino, o próprio substrato contendo o filme foi colocado no suporte do equipamento. E para a medida realizada no pó, foi utilizado um porta amostra, no qual o pó de SnO_2 foi espalhado uniformemente, e depois colocado no suporte do equipamento. O procedimento experimental para a realização das medidas foi o mesmo para os filmes finos e para o pó, sendo que, para o equipamento trabalhar com no máximo 80% da potência

permitida, foi utilizada uma tensão de operação de 40 KV e uma corrente de 20 mA. O intervalo de medida foi de 20° a 80° com uma velocidade de varredura de 1°/min e um passo de 0,02°. Após a realização das medidas, foi feito o tratamento dos dados utilizando os itens suavização (*smoothing*), usado para atenuação dos ruídos, ruído de fundo (*background*), responsável por eliminar o ruído de fundo, e $K_{\alpha 2}$ responsável por minimizar a linha de difração $K_{\alpha 2}$ do Cu, visto que a emissão K_{α} é composta das linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.

3.1.1 Princípios da técnica de Difração de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que aproximadamente 1 Å. São produzidos quando um feixe de elétrons de alta energia é acelerado por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts, sendo freado ao atingir o alvo. Segundo a física clássica, a desaceleração dos elétrons, freados pelo material do alvo, causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética (Eisberg et al., 1979).

Através da técnica de DRX é possível estudar materiais ao nível atômico, obtendo-se informações sobre sua estrutura cristalina. A difração de raios X é essencialmente uma relação de fases entre duas ou mais ondas, ou seja, um fenômeno de espalhamento. Quando um feixe de raios X de um único comprimento de onda incide num material, os raios X são espalhados em todas as direções. A maior parte da radiação espalhada por um átomo anula a radiação espalhada pelos outros átomos (interferência destrutiva). Entretanto, raios X que incidem em certos planos cristalográficos, em ângulos específicos, são reforçados ao invés de anulados, em outras palavras, há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal. Este fenômeno é conhecido como difração de raios X, e está representado no diagrama da Figura 14.

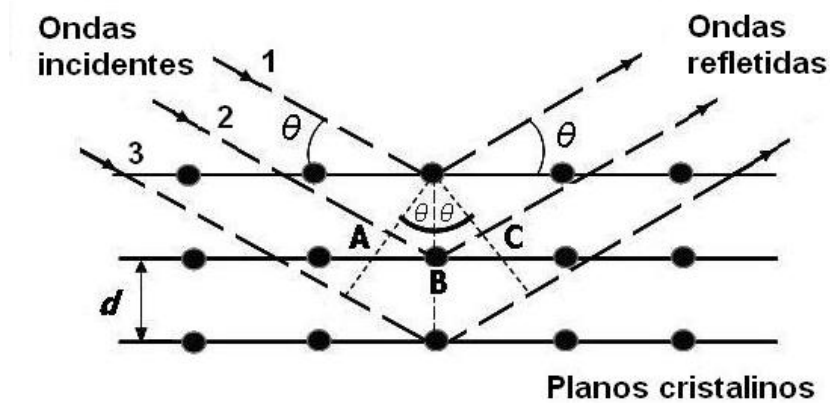


Figura 14. Diagrama ilustrando o fenômeno de difração de raios X por um cristal.

Para que ocorra interferência construtiva entre os feixes incidentes 1 e 2, é necessário que a diferença de caminho ($AB+BC$) seja igual a um número inteiro n de comprimentos de ondas. Isso acontece quando é satisfeita a Lei de Bragg (Cullity et al., 1978), mostrada pela equação 14.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (14)$$

Onde:

$n \rightarrow$ múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação (1, 2, 3,...)

$\lambda \rightarrow$ comprimento de onda dos raios X

$\theta \rightarrow$ ângulo de Bragg (ângulo de incidência dos raios X)

$d_{hkl} \rightarrow$ espaçamento entre os planos que causam interferência construtiva, hkl são

os índices de Miller

Assim, conhecendo o comprimento de onda dos raios X, é possível determinar os espaçamentos interplanares e eventualmente identificar os planos que causam difração. Além disso, por DRX é possível determinar o tamanho médio dos cristais em um material. Quando estes cristais são menores que aproximadamente $0,1\mu\text{m}$, o tamanho médio dos cristalitos (t) pode ser calculado utilizando a equação 15, conhecida como equação de Scherrer (Cullity et al., 1978).

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (15)$$

Onde:

$\lambda \rightarrow$ comprimento de onda dos raios X

$B \rightarrow$ alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima

$\theta \rightarrow$ ângulo de Bragg (ângulo de incidência dos raios X)

Entretanto, a determinação exata das dimensões do cristalito não é um processo simples, e a equação de Scherrer, da forma como colocada, não é totalmente precisa. Isso se deve ao alargamento da linha de difração (B) presente na equação, pois o valor de B calculado dos difratogramas é uma contribuição de outros três fatores: o alargamento do cristalito, o alargamento experimental e o decorrente de microdeformações da rede. A correção do alargamento experimental nas análises pode ser feita realizando-se uma medida sob condições idênticas para uma amostra padrão. Somente desta forma é possível calcular com precisão o tamanho do cristalito e a microdeformação da rede. Nesse trabalho, o cálculo do tamanho dos cristalitos apresentados nas Tabelas 1 e 3 da seção 4.1, dá apenas uma idéia

da ordem de grandeza dos mesmos, pois não leva em conta as correções referentes ao alargamento experimental e microdeformações da rede.

3.1.2 Método de refinamento estrutural Rietveld

O método de refinamento Rietveld é empregado com o intuito de se obter informações estruturais das amostras, tais como parâmetros de rede, coordenadas atômicas, quantificação de fases, entre outros. Nesse trabalho, esse método foi utilizado principalmente para verificar se o dopante Ce, quando introduzido na matriz, entra de forma substitucional ao Sn; e também para se avaliar o estado final de oxidação do dopante nas amostras utilizadas. Amostras de SnO_2 foram dopadas com Ce^{3+} e Ce^{4+} , porém esse número de valência indica somente o estado de oxidação desse elemento no sal precursor, e sabe-se que após o tratamento térmico pode haver uma mudança no estado de oxidação do dopante (de Ce^{3+} para Ce^{4+}) (Martins et al., 2007). Portanto, através da análise feita pelo refinamento Rietveld, foi possível avaliar se após os tratamentos térmicos, o estado de oxidação do dopante Ce^{3+} continua com a valência indicada. Além disso, com a ajuda da análise por Rietveld, foram obtidas várias outras informações sobre a estrutura das amostras que serão discutidas na seção 4.1.

A análise feita pelo método de Rietveld utiliza como base os dados obtidos através das medidas de DRX em amostras no formato de pó, e consiste em produzir o refinamento (ajuste) dos parâmetros da estrutura cristalina. Para esse método poder ser aplicado, deve-se seguir algumas instruções operacionais no momento da realização das medidas. É necessário fazer uma varredura passo por passo (*step-scan*) com um incremento constante, que neste trabalho foi de $0,02^\circ$. Foi usado um tempo fixo de 5s em cada passo e o programa DBWS-9807 para a realização dos refinamentos (Rietveld, 1967). Os dados

utilizados para a análise pelo método de Rietveld não podem sofrer qualquer tipo de tratamento.

Esse método foi inicialmente criado para estudos com difração de nêutrons (Rietveld, 1967), depois foi adaptado para difração de raios X, e vem sendo cada vez mais usado pelos cientistas em todo o mundo com o intuito de se obter informações estruturais. A partir dos dados de DRX, o método de Rietveld faz um refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais obtidos através da minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a observada (experimental) para cada ponto do padrão de difração. Basicamente, o que o método de Rietveld faz é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma dos quadrados das diferenças entre a intensidade calculada e observada atinjam um valor mínimo. Assim, os parâmetros são refinados através de um método de mínimos quadrados até se obter a convergência do padrão teórico com o experimental, ou seja, fazer com que o difratograma calculado pelo método se aproxime do difratograma observado (Maia, 2005; Paiva-Santos, 2005).

Durante o processo de refinamento, alguns parâmetros devem ser ajustados até que o erro residual seja minimizado. Para se obter um refinamento confiável, alguns fatores são utilizados para se avaliar a qualidade do refinamento, dentre eles o mais importante é o fator de peso-padrão (R_{wp}), pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados, conseguindo refletir melhor o progresso do refinamento (Maia, 2005). É o R_{wp} que indica se o refinamento está convergindo ou não para a estrutura teórica. No processo, a diminuição de R_{wp} indica que o refinamento está convergindo. Quando R_{wp} torna-se invariante, significa que o refinamento não pode mais ser melhorado, e o mínimo já foi atingido. No entanto, se R_{wp} aumenta, o refinamento deve ser interrompido, pois significa que alguns parâmetros estão divergindo do valor real.

Através do método de refinamento Rietveld foi possível investigar a influência da inserção do dopante terra-rara Ce em SnO₂. Tal estudo é baseado nos dados fornecidos pelo método, tais como o volume da cela unitária, o valor da largura a meia altura dos picos de difração (*full width at half maximum* - FWHM) e o parâmetro de rede.

3.2 Caracterização óptica

Para a caracterização óptica das amostras, foram feitas medidas de transmitância, refletância e absorbância nos filmes finos de SnO₂ dopados com Ce. Foi utilizado um espectrofotômetro Cary 1G da Varian para as medidas de transmitância e absorbância realizadas na região do UV-visível, em um intervalo de medida de 200-900nm; essas medidas foram feitas no laboratório da Prof^a. Dr^a. Lígia de Oliveira Ruggiero. Já para as medidas de transmitância realizadas no infravermelho em um intervalo de 2500-25000nm, foi utilizado um espectrofotômetro da marca Nicolet modelo FT-IR 670 do laboratório da Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki, atualmente no IBB. Para a medida de refletância foi utilizado um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR da Varian em um intervalo de 190-3300nm do laboratório do prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, sendo que essa medida foi feita com o auxílio do Dr. Marcelo Nalin.

Com esses resultados obtidos através da caracterização óptica, foi possível estimar o valor da energia do *gap* do material, além de verificar a influência da dopagem com Ce nas propriedades ópticas dessas amostras.

3.2.1 Absorção óptica

Entende-se por absorção óptica o decréscimo da intensidade de radiação eletromagnética ao tentar atravessar um meio material. Diversos fenômenos físicos podem ocorrer durante a interação da radiação com a matéria que contribuem para esse decréscimo, como por exemplo, o efeito Compton e o efeito fotoelétrico (Li, 1996). Além destes fenômenos existem outros inerentes ao meio, mais tipicamente relacionados com as transições eletrônicas e vibracionais que o material constituído possui, seja proveniente de impurezas ou do meio hospedeiro. As transições eletrônicas já começam a ocorrer no infravermelho, contudo elas ocorrem com maior probabilidade nas regiões visível e UV.

A absorção óptica é uma das técnicas experimentais mais usadas com a finalidade de se estudar propriedades ópticas da matéria. Conforme já mencionado, o feixe eletromagnético ao atravessar a amostra sofre uma diminuição na sua intensidade, a fração do feixe que é absorvida está relacionada com a espessura da amostra de acordo com a equação 16 (Askeland et al., 1994).

$$I_R = I_0 e^{-\alpha e} \quad (16)$$

Onde:

$I_R \rightarrow$ intensidade do feixe resultante

$I_0 \rightarrow$ intensidade do feixe incidente

$\alpha \rightarrow$ coeficiente linear de absorção (ou coeficiente de absorção óptica)

$e \rightarrow$ espessura da amostra

Por sua vez, o coeficiente de absorção óptica (α) pode ser escrito como mostrado na equação 17 (Li, 1996).

$$\alpha = \frac{2,3026 \cdot DO}{e} \quad (17)$$

Onde:

$DO \rightarrow$ densidade óptica (ou absorbância)

Nesse trabalho a análise do espectro de absorção foi o método utilizado para determinar o valor da borda fundamental de absorção dos filmes de SnO_2 . De uma forma geral, o coeficiente de absorção óptica em materiais semicondutores com transições próximas ao *gap* de energia é dado pela equação 18 (Terrier et al., 1997).

$$(\alpha h\nu)^{2/y} = D(h\nu - E_g) \quad (18)$$

Onde:

$\alpha \rightarrow$ coeficiente de absorção óptica

$D \rightarrow$ constante de proporcionalidade

$E_g \rightarrow$ energia do *gap*

$y \rightarrow$ número inteiro que tem valores específicos para transições diretas ($y = 1$) e indiretas ($y = 4$)

A natureza da transição do SnO_2 é ainda motivo de discussão (Floriano, 2008), visto que a estrutura de bandas de energia desse material é muito complexa, apresentando

sobreposições de níveis de energia tanto para a banda de valência quanto para a banda de condução (Mishra et al., 1995). Um material apresenta transição direta quando a base da banda de condução e o topo da banda de valência estão associados ao mesmo momento do cristal, ou seja, estão na mesma direção cristalográfica. Por outro lado, um material tem transição indireta quando a base da banda de condução e o topo da banda de valência estão associados a valores diferentes do momento do cristal, precisando da interação com fônons (vibração da rede) para completar a transição, ou seja, um fônon deve ser emitido ou absorvido.

Nesse trabalho vamos considerar que esse material possui uma transição indireta (Mulvaney et al., 1990). Com isso temos $y = 4$ na equação 18. Fazendo-se um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, obtemos E_g pela extrapolação da tangente da parte linear da curva passando pelo eixo x ($y = 0$).

3.3 Caracterização elétrica

As propriedades elétricas dos filmes finos de SnO_2 dopados com Ce foram estudadas utilizando técnicas de medidas como corrente em função da voltagem a várias temperaturas ($I \times V \times T$) e resistência em função da temperatura ($R \times T$).

Esses experimentos foram feitos à pressão ambiente (presença de oxigênio) e também sob vácuo (da ordem de 10^{-5} torr). As medidas sob pressão ambiente foram feitas em um forno EDGCON 3P. Já as medidas realizadas sob vácuo foram feitas usando um criostato da Janis Research com circuito fechado de gás He que permite variar a temperatura entre 10K a 450K, ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics com precisão de 0,05 graus. A leitura do sinal elétrico (em ambas as medidas) foi obtida com o auxílio de um

eletrômetro Keithley modelo 617. A montagem experimental utilizada para as medidas feitas sob vácuo está representada nas Figuras 15 e 16.

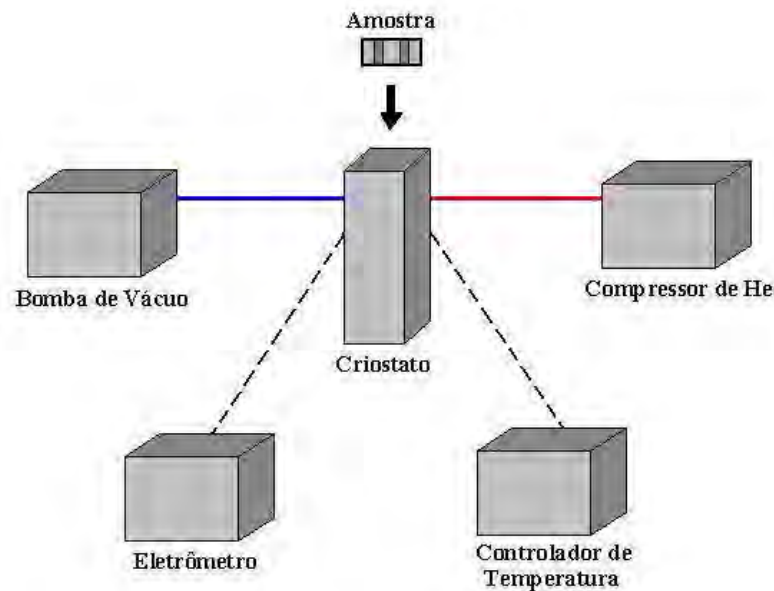


Figura 15. Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada em medidas de $I \times V \times T$ e $R \times T$. As linhas contínuas representam conexões de vácuo (linha azul) e de gás He (linha vermelha), já as linhas tracejadas representam conexões elétricas.

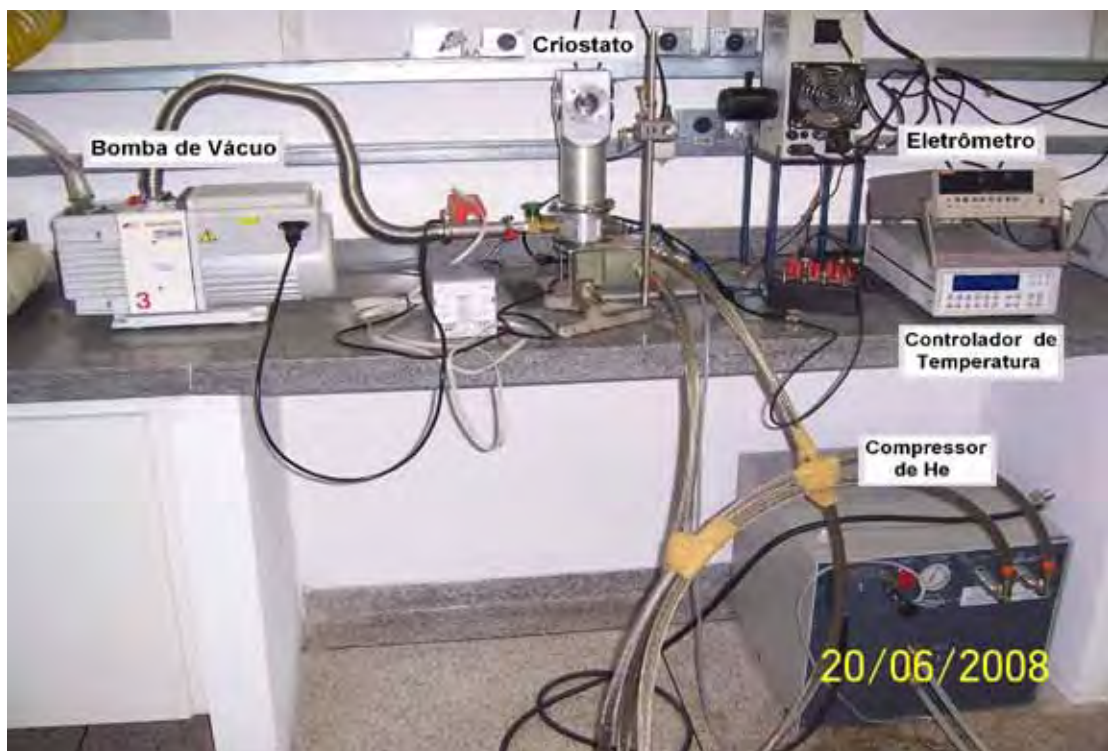


Figura 16. Fotografia ilustrando a montagem experimental utilizada.

A partir das medidas de resistência em função da temperatura, foi possível obter o gráfico da resistividade em função da temperatura com o auxílio da equação 19.

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (19)$$

Onde:

$R \rightarrow$ resistência elétrica (Ω)

$\rho \rightarrow$ resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)

$L \rightarrow$ distância entre os contatos elétricos do filme (0,7 cm)

$A \rightarrow$ área transversal do filme (cm^2), ou seja, espessura do filme ($3,5 \times 10^{-5}$ cm – valor estimado a partir de MEV, conforme apresentado na seção 2.6) multiplicada por sua largura (0,8 cm)

Por meio das medidas de corrente-voltagem para várias temperaturas ($I \times V \times T$), foi possível obter as curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado ($\ln J \times E^{1/2}$), utilizando as equações 20 e 21 (Sears et al., 2000).

$$\ln J = \ln \left(\frac{I}{d e} \right) \quad (20)$$

$$E^{1/2} = \left(\frac{V}{L} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Onde:

$J \rightarrow$ densidade de corrente

$I \rightarrow$ corrente elétrica

$d \rightarrow$ largura da amostra

$e \rightarrow$ espessura da amostra

$E \rightarrow$ campo elétrico aplicado

$V \rightarrow$ tensão elétrica

$L \rightarrow$ distância entre os contatos elétricos do filme

Com a obtenção das curvas $\ln J \propto E^{1/2}$, pode-se fazer uma avaliação sobre os mecanismos de transporte elétrico presentes nessas amostras, pois de acordo com a equação 9 (seção 1.8.1), se o mecanismo dominante for a emissão Schottky, as curvas apresentarão um comportamento linear. Isso foi confirmado, conforme será visto nos resultados apresentados na próxima seção.

4 RESULTADOS

Esta seção traz os principais resultados obtidos para as amostras no formato de pó e filmes finos de SnO_2 dopados com Ce, bem como as discussões das propriedades analisadas a partir desses resultados. Os resultados estão divididos de acordo com a propriedade investigada, ou seja, seção 4.1 propriedades estruturais, seção 4.2 propriedades ópticas e seção 4.3 propriedades elétricas.

4.1 Propriedades estruturais

A Figura 17 ilustra um difratograma de raios X para o xerogel (pó) de SnO_2 dopado com $1\%\text{Ce}^{4+}$. No detalhe está apresentado o difratograma padrão da estrutura rutilo, fase cassiterita (JCPDS – PDF nº 41-1445). O estado de oxidação especificado para o dopante se refere somente ao do íon no sal precursor, e não ao estado de oxidação final no material, conforme explicado na seção 3.1.2. Observando o gráfico principal da Figura 17, e comparando com o padrão da estrutura rutilo, fase cassiterita, percebe-se que os picos de difração estão nas mesmas posições e as intensidades relativas do difratograma estão em bom acordo. Assim podemos nos certificar que o material que estamos trabalhando é mesmo SnO_2 .

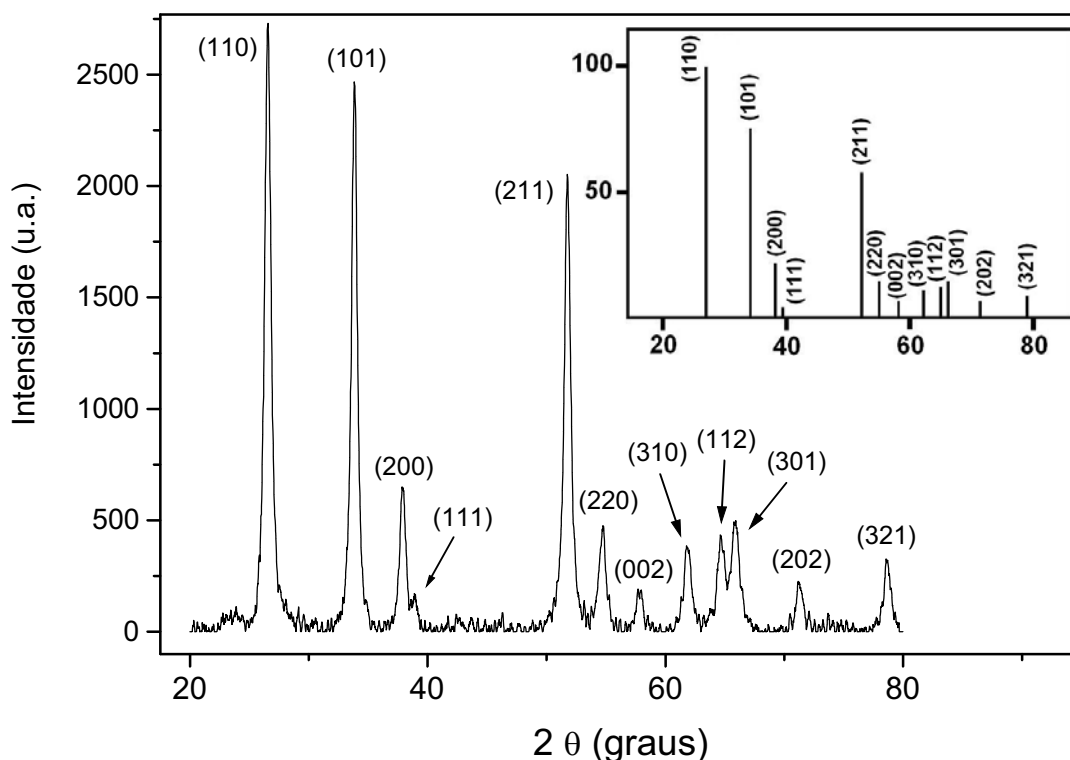


Figura 17. Difratoograma de raios X para o xerogel $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. No detalhe o difratograma padrão da estrutura rutilo, fase cassiterita.

A Figura 18 ilustra dados de DRX para filmes finos de SnO_2 não dopado e dopados com concentrações diversas de cério, ou seja, $0,1\%\text{Ce}^{3+}$, $1\%\text{Ce}^{3+}$ e $1\%\text{Ce}^{4+}$. Nesse gráfico é possível observar apenas as direções características principais da estrutura rutilo, fase cassiterita.

A Tabela 1 mostra os valores dos tamanhos médios dos cristalitos estimados pela equação 15 (equação de Scherrer), para os filmes finos de SnO_2 dopados com Ce. Para o filme não dopado esta estimativa não foi feita, pois esta amostra foi produzida por um processamento anterior e os dados não seriam comparáveis aos dos filmes dopados com Ce, levando a uma discussão equivocada.

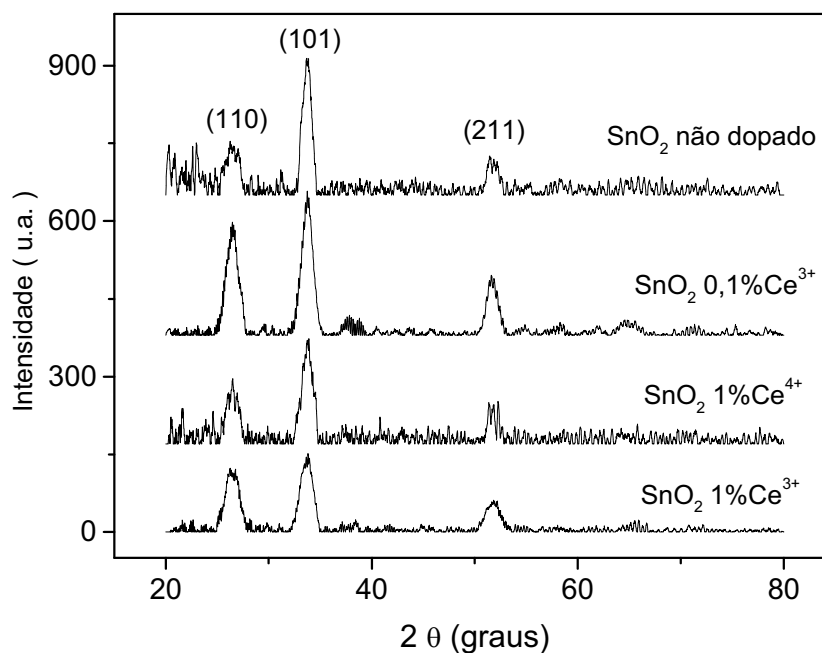


Figura 18. Difratoograma de raios X para filmes finos de SnO_2 não dopado e dopados com Ce.

Tabela 1: Tamanho médio dos cristalitos dos filmes finos de SnO_2 dopados com Ce, estimados pela equação de Scherrer dos dados de difração de raios X.

Amostra (filmes)	Tamanho do cristalito (nm)			
	Direção (110)	Direção (101)	Direção (211)	Valor médio das principais direções
SnO_2 0,1% Ce^{3+}	6,5	7,0	7,1	$6,9 \pm 0,4$
SnO_2 1% Ce^{3+}	5,4	5,5	5,5	$5,5 \pm 0,3$
SnO_2 1% Ce^{4+}	6,7	6,2	6,9	$6,6 \pm 0,4$

Comparando os gráficos das Figuras 17 e 18, observa-se que a difração de raios X feita no pó, apresenta picos mais intensos e mais estreitos, ou seja, estão mais bem definidos, em relação aos picos de difração dos filmes finos. Isso pode estar relacionado à influência do substrato de vidro onde estão depositados os filmes, que diminui a magnitude do sinal obtido

quando a medida é feita sob incidência do feixe de raios X com ângulo rasante. Outra consideração importante diz respeito ao diferente tratamento térmico realizado, pois o xerogel (pó) sofre um tratamento a 1.000°C por 6 horas, ao passo que nos filmes finos o tratamento é de 550°C por 1 hora, já que é esse tratamento que se mostrou mais adequado em trabalhos anteriores (Morais, 2002). Esta temperatura é suficiente para a eliminação de espécies de oxigênio, conforme já discutido na seção 2.6, além disso, um tratamento térmico no filme numa temperatura mais alta poderia danificá-lo, e até quebrar o substrato de vidro. Outro aspecto importante observado no gráfico de difração do pó (Figura 17), é que o pico referente à superfície (110) do SnO_2 é o mais intenso. Isso está em bom acordo com a hipótese de que essa superfície é energeticamente a mais estável e, portanto, a face cristalina predominante em amostras policristalinas (Jones et al., 1997 apud Castro et al., 2000). Já no gráfico de difração de raios X para os filmes finos (Figura 18), o pico mais intenso é o da direção (101), estando de acordo com os resultados encontrados na literatura (Souza et al., 1997). Isto se deve possivelmente ao método utilizado para a deposição dos filmes no substrato (Floriano, 2008).

Com relação à avaliação do tamanho do cristalito para filmes, apresentada na Tabela 1, verifica-se que a amostra dopada com 0,1% Ce^{3+} apresenta cristalitos maiores, além de apresentar um padrão de raios X aparentemente com melhor definição (Figura 18), devido possivelmente à menor concentração de impurezas, que interferem menos no arranjo da matriz de SnO_2 , e, com isso, outras direções características da cassiterita começam a aparecer. A incorporação do dopante Ce^{4+} apresenta maiores cristalitos do que o Ce^{3+} , quando a mesma composição é comparada (1%). A introdução de Ce^{4+} em substituição ao Sn^{4+} em partículas nanoscópicas têm sido efetuadas com sucesso (Maciel et al., 2003), apesar da diferença de raio iônico ser significativa (0,87 Å para o Ce^{4+} e 0,69 Å para o Sn^{4+}). Já a substituição de Sn^{4+} por Ce^{3+} parece ser ainda mais difícil devido a uma maior diferença dos raios iônicos (1,01 Å para o Ce^{3+}) (Shannon, 1976). Essas diferenças nos tamanhos dos raios iônicos

quando os dopantes são incorporados na matriz, causam uma distorção na rede, podendo contribuir para inibir o crescimento dos cristalitos (Morais et al., 2005).

A Tabela 2 mostra os parâmetros de rede calculados de acordo com a análise de Rietveld utilizando dados de DRX para amostras em forma de pó de SnO_2 não dopado e dopado com concentrações diversas de cério, ou seja, $0,1\%\text{Ce}^{3+}$, $1\%\text{Ce}^{3+}$ e $1\%\text{Ce}^{4+}$.

Tabela 2: Parâmetros de rede calculados pela análise de Rietveld.

Amostra (pó)	Parâmetros de rede		Tetragonalidade	Volume	FWHM pico (110)
	a (Å)	c (Å)			
SnO_2 $0,1\%\text{Ce}^{3+}$	4,7351	3,1847	0,6726	71,40	0,41
SnO_2 $1\%\text{Ce}^{3+}$	4,7415	3,1904	0,6729	71,72	0,63
SnO_2 $1\%\text{Ce}^{4+}$	4,7362	3,1874	0,6730	71,50	0,62
SnO_2 não dopado	4,7369	3,1857	0,6725	71,48	0,74
Cassiterita SnO_2 estrutura rutilo [*]	4,7367	3,1855	0,6725	71,47	--

[*] – ICSD, número do cartão: 56671

O método de Rietveld é capaz de simular a posição do íon dopante na matriz, podendo dar informações conclusivas a respeito da incorporação do dopante, ou seja, se está entrando na rede de forma substitucional ou intersticial. Porém essa análise não foi possível de ser realizada nesse trabalho, devido à baixa qualidade dos dados obtidos através do DRX. Entretanto, pôde-se avaliar essa questão através dos valores obtidos para FWHM (largura da meia altura). Segundo essa análise, no caso de substituições intersticiais, aconteceria uma diminuição no ordenamento de longo alcance, pois nesse caso, as substituições seriam aleatórias com referência as posições atômicas da matriz cristalina (estrutura rutilo, fase

cassiterita); com isso teríamos uma diminuição na cristalinidade do material (aumento do FWHM). Já para substituição em posições da rede, esta só poderia ocorrer num sítio de estanho, considerando ordens de longo alcance, o que proporcionaria um aumento no ordenamento de longa distância (diminuição do FWHM). Caso o dopante ocupasse o sítio do oxigênio, causaria mudanças de curto alcance e não seriam detectadas nos difratogramas. Consultando os resultados da Tabela 2, todas as dopagens levaram a uma redução nos valores de FWHM (com relação ao SnO_2 não dopado), o que significa aumento do ordenamento de longa distância. De acordo com esse tipo de análise, como há somente uma possibilidade que resulta em melhoria do ordenamento de longo alcance, teríamos substituição. Com isso, acreditamos que o dopante quando introduzido na rede, ocupa o sítio esperado (Sn).

A Tabela 3 mostra os valores estimados dos tamanhos de cristalitos para amostras de SnO_2 não dopado e dopados com Ce, em forma de pó. Foi utilizada para esse cálculo, a equação 15 (equação de Scherrer), além do valor do FWHM referente ao pico (110) obtido a partir da Tabela 2.

Tabela 3: Tamanho médio dos cristalitos para SnO_2 não dopado e dopados com Ce em forma de pó, estimados por dados de difração de raios X.

Amostra (pó)	FWHM pico (110)	Tamanho do cristalito (nm)
SnO_2 0,1% Ce^{3+}	0,41	$19,9 \pm 1,9$
SnO_2 1% Ce^{3+}	0,63	$12,9 \pm 0,9$
SnO_2 1% Ce^{4+}	0,62	$13,2 \pm 0,9$
SnO_2 não dopado	0,74	$11,0 \pm 0,6$

Podemos fazer uma comparação entre os tamanhos médios dos cristalitos estimados para filmes finos e para os pós (Tabelas 1 e 3, respectivamente), em relação aos

valores da cristalinidade do material, utilizando os valores do FWHM para o pico (110) apresentados na Tabela 2. É importante observar a concordância entre esses resultados, por exemplo, para a amostra dopada com 0,1%Ce³⁺ que apresenta o maior tamanho estimado de cristalito, tanto na forma de filme (6,9nm) quanto na forma de pó (19,9nm), a mesma apresenta um menor FWHM. Quando aumentamos a concentração do dopante para 1%Ce³⁺, ocorre um aumento no valor do FWHM, e a correspondente diminuição no tamanho do cristalito (5,5nm para o filme e 12,9nm para o pó). Com isso observamos para as amostras dopadas com Ce que o alargamento dos picos, representado pelo FWHM, é maior para uma maior concentração de dopante, ou seja, o excesso de dopante promove a diminuição da cristalinidade do material, inibindo o crescimento dos cristalitos durante o processo de cristalização.

Outro modo para se calcular o tamanho dos cristalitos, seria a utilização do método Williamson-Hall (Williamson et al., 1953). Esses cálculos foram feitos para as amostras em forma de filme fino e pó, porém não foram reproduzidos nesse trabalho, pois os resultados obtidos foram similares àqueles obtidos utilizando a equação de Scherrer e mostrados nas Tabelas 1 e 3. Também foi constatado que a variação no tamanho de cristalito induzido pela inserção do dopante apresentou valores muito próximos por ambos os métodos.

Com base nos parâmetros estimados pela análise de Rietveld apresentados na Tabela 2, podemos observar que a tetragonalidade (valor de c/a) tende a aumentar para uma maior concentração do dopante, visto que, nas amostras dopadas com 1% a tetragonalidade teve um aumento significativo quando comparado ao SnO₂ puro (indicado por [*] na Tabela 2), sendo o aumento de grau similar para Ce³⁺ e Ce⁴⁺. Isso indica que a inserção do dopante (Ce³⁺ ou Ce⁴⁺) tem um efeito anisotrópico nessa matriz. A obtenção dos parâmetros de rede *a* e *c*, também permitiu o cálculo do volume da cela unitária, sendo possível observar pela Tabela 2 que esse volume aumenta para as amostras dopadas com 1% em relação ao SnO₂

puro (indicado por [*] na Tabela 2), ao passo que esse aumento foi mais significativo para a dopagem com Ce^{3+} do que com Ce^{4+} . Isso pode ser explicado devido a relação entre o volume da cela e a concentração de vacâncias de oxigênio, que será discutido a seguir.

Em geral, observando o volume da cela e considerando a inserção do dopante, é possível estimar como a quantidade relativa de vacâncias varia com a dopagem. É importante notar que o material SnO_2 é originado de um óxido não-estequiométrico e a concentração de vacâncias de oxigênio depende do método de síntese (Leite et al., 2003). A formação de vacâncias de oxigênio causa expansão da cela unitária devido à redução da valência do Sn de +4 para +2. Assim, parte do Sn se reduz para Sn^{2+} , e como Sn^{2+} possui maior raio iônico (1,36Å) (Shannon, 1976), quanto maior é a quantidade de vacâncias de oxigênio, maior é o volume da cela.

Para a amostra dopada com 1% de Ce^{3+} há uma forte indicação que o aumento no volume da cela tem duas causas: expansão da rede, como consequência da inserção de um íon maior (Ce^{3+}) do que o Sn^{4+} no sítio cristalográfico da estrutura rutilo, como também a quantidade significativa de vacâncias de oxigênio, esperado para uma dopagem heterovalente. Por outro lado, a dopagem com 1% de Ce^{4+} aumenta levemente o volume da cela comparado ao SnO_2 não dopado, provavelmente devido apenas a um maior tamanho do íon Ce^{4+} em relação ao Sn^{4+} , já que não é esperada uma diferença significativa para a quantidade de vacâncias de oxigênio, visto que os íons têm a mesma valência (homovalente). Conforme será visto na seção 4.3, essa hipótese encontra grande respaldo de nossos resultados de caracterização elétrica, pois nas curvas de $\ln J \times E^{1/2}$, tem-se um comportamento diferente para eliminação de espécies de oxigênio se o estado de oxidação do dopante for Ce^{3+} ou Ce^{4+} .

Já a amostra dopada com 0,1% de Ce^{3+} apresenta um valor de cela unitária menor que o valor da cela unitária de SnO_2 puro (indicado por [*] na Tabela 2). Isso sugere que essa pequena concentração do dopante favorece o processo de cristalização (representado na

Tabela 2 pelo valor mais baixo do FWHM), ou seja, o aumento da cristalinidade durante a calcinação deve provocar a eliminação das vacâncias de oxigênio. De acordo com essa hipótese, quanto mais cristalino o material, menor será a quantidade de vacâncias e menor o tamanho da cela unitária.

Considerando esses resultados de DRX e a análise feita utilizando o método de refinamento estrutural Rietveld, quando se introduz o átomo dopante Ce na matriz de SnO_2 , acreditamos que este acaba entrando de forma substitucional ao Sn na rede. Também foi mostrado que embora o tratamento térmico feito a 1.000°C no pó possa mudar o estado de oxidação do dopante (de Ce^{3+} para Ce^{4+}) (Martins et al., 2007) uma quantidade significativa do precursor Ce^{3+} ainda permanece com essa valência após o tratamento, sendo que isso pôde ser verificado comparando o tamanho da cela unitária das amostras dopadas com 1% de Ce^{3+} e 1% de Ce^{4+} , além disso, tem-se o fato de que essas amostras apresentam um comportamento diferente para eliminação de espécies de oxigênio (como será visto na seção 4.3). Com relação às amostras em forma de filmes finos, é esperado, portanto, que mais íons Ce^{3+} permaneçam no estado de oxidação indicado, pois os filmes sofrem um tratamento térmico a temperatura mais baixa (550°C).

4.2 Propriedades ópticas

A Figura 19 traz resultados de absorbância óptica para um filme de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. Não foram reproduzidos aqui os outros resultados de absorbância para os filmes dopados com $0,1\%\text{Ce}^{3+}$ e $1\%\text{Ce}^{3+}$, pois eram muito semelhantes ao resultado mostrado. O gráfico principal da Figura 19 mostra a medida de absorbância para a amostra, e no detalhe um gráfico que possibilita a estimativa da energia do *gap* desse material. Para isso foram calculados os

coeficientes de absorção óptica (α) com o auxílio da equação 17 e feito um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, de acordo com a equação 18.

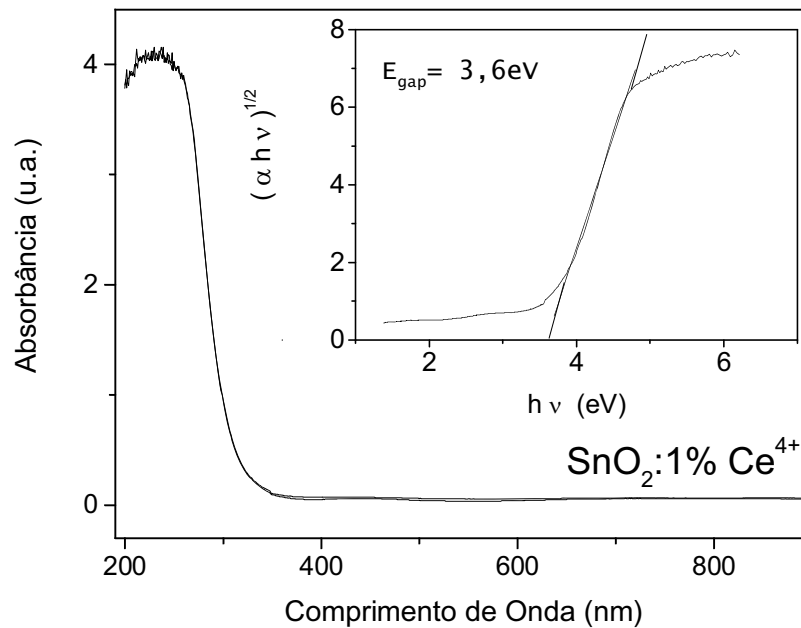


Figura 19. No gráfico principal está mostrada uma medida de absorbância óptica para um filme de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. No detalhe o gráfico utilizado para estimar o valor do *gap* de energia.

Filmes finos de SnO_2 produzidos via *sol-gel-dip-coating* têm um *gap* de energia variando entre 3,5-4,0eV (Terrier et al., 1997; Ray et al., 1998; Rockenberger et al., 2000). Assim é esperado um aumento na absorção óptica dos filmes entre 310 e 350 nm, como pode ser confirmado no gráfico principal da Figura 19. Podemos observar que a absorbância é próxima de zero para a região do visível, ou seja, a transmitância nessa região tem um valor superior a 90% em acordo com amostras de boa qualidade (Ray et al., 1998). O gráfico no detalhe da Figura 19 mostra um valor de energia de excitação banda-banda de aproximadamente 3,6 eV, observado pela extrapolação da região linear cortando o eixo x ($y=0$) do gráfico, estando em perfeito acordo com a literatura.

Na Figura 20 está apresentado um espectro de transmitância óptica na região do infravermelho próximo para filmes finos de SnO_2 não dopado e dopados com Ce^{3+} , sendo que a medida para a amostra não dopada foi feita pelo aluno de mestrado Jorge L. B. Maciel Jr., e foi reproduzida aqui para comparação com nossos resultados. No detalhe é mostrada a região entre 2500-2750nm para uma melhor visualização, pois compreende uma região do espectro em que as medidas de refletância apresentaram melhor definição, como será mostrado na Figura 21.

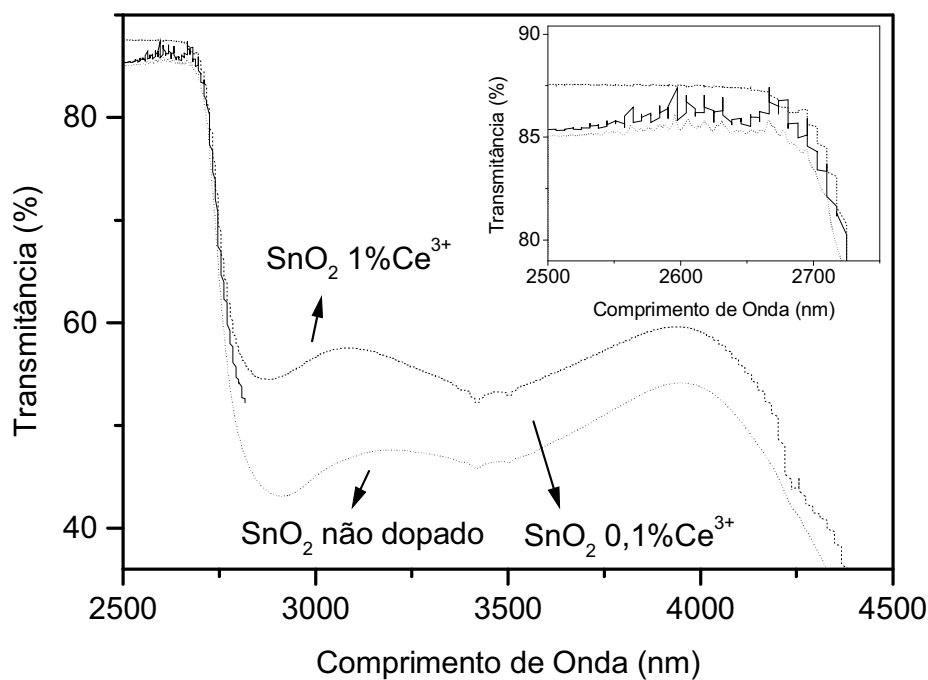


Figura 20. Transmitância óptica na região do infravermelho próximo para filmes de SnO_2 não dopado e dopados com 1% Ce^{3+} e 0,1% Ce^{3+} . No detalhe é mostrada a região entre 2500-2750nm.

Como pode ser visto claramente na Figura 20, a amostra com maior concentração do dopante apresenta uma maior transmitância óptica na região investigada do infravermelho. Considerando que todos os filmes tenham a mesma espessura, isso significa que o aumento da concentração do íon dopante Ce^{3+} aumenta a transmitância no infravermelho e,

conseqüentemente, diminui a reflexão, como será visto na Figura 21. No detalhe da Figura 20, mostra-se uma ampliação da região entre 2500-2750nm, de onde se verifica a tendência da amostra dopada com 1%Ce³⁺ continuar apresentando uma maior transmitância para valores de comprimentos de ondas menores que 2500nm.

A Figura 21 apresenta medidas de refletância na região do infravermelho próximo para os filmes finos dopados com Ce³⁺.

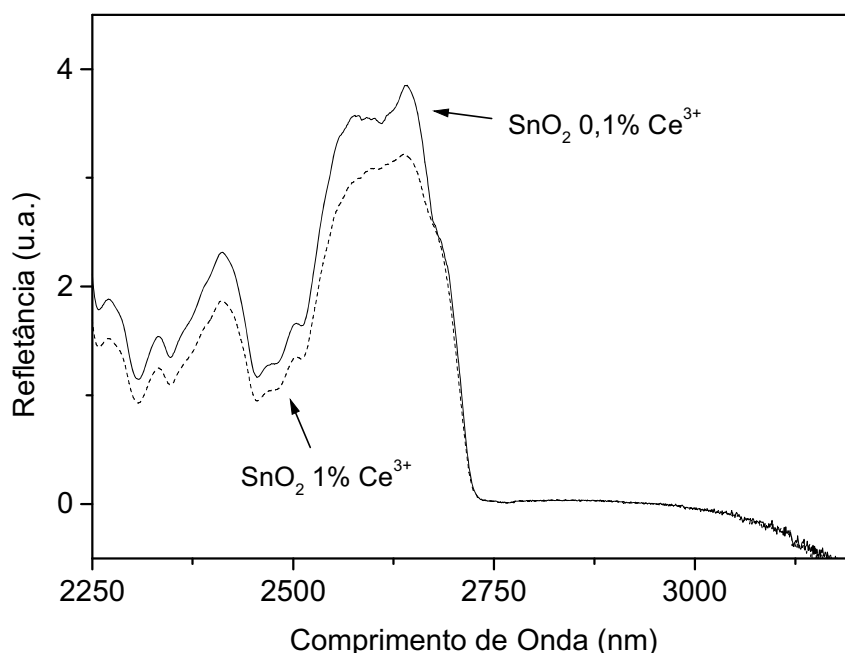


Figura 21. Refletância óptica na região do infravermelho próximo para os filmes de SnO₂ dopados com 1%Ce³⁺ e 0,1%Ce³⁺.

Podemos ver pela Figura 21 que a amostra dopada com 1%Ce³⁺ apresenta uma menor refletância quando comparada à amostra com 0,1%Ce³⁺, e isso acontece para valores menores do que aproximadamente 2700nm. Para valores entre 2700-3300nm as curvas se sobrepõem, o que pode ser explicado pelo fato do equipamento que foi utilizado (espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR da Varian) não ser adequado para medidas nessa

região do infravermelho. O alcance desse equipamento vai até 3300nm, porém as medidas próximas desse valor passam a não ser mais confiáveis devido à limitação do detector nessa faixa de comprimentos de onda.

Esse tipo de comportamento, ou seja, dependência das curvas de refletância e transmitância no infravermelho próximo em função da concentração da dopagem, já foi observada anteriormente para amostras de SnO_2 dopadas com Sb (Santhi et al., 1980; Geraldo et al., 2003; Geraldo et al., 2006), e pode ser interpretado utilizando a Teoria Clássica de Drude (como já foi discutido na seção 1.6).

Para efeito de comparação, optamos por reproduzir aqui, na Figura 22, os espectros de transmitância e de refletância na região do infravermelho próximo para filmes finos dopados de SnO_2 com Sb^{5+} , trabalho realizado anteriormente pelo grupo (Geraldo et al., 2003; Geraldo et al., 2006). Isso ajuda a interpretar nossos resultados na região do infravermelho devido às limitações de medida do equipamento para valores mais altos de comprimento de onda.

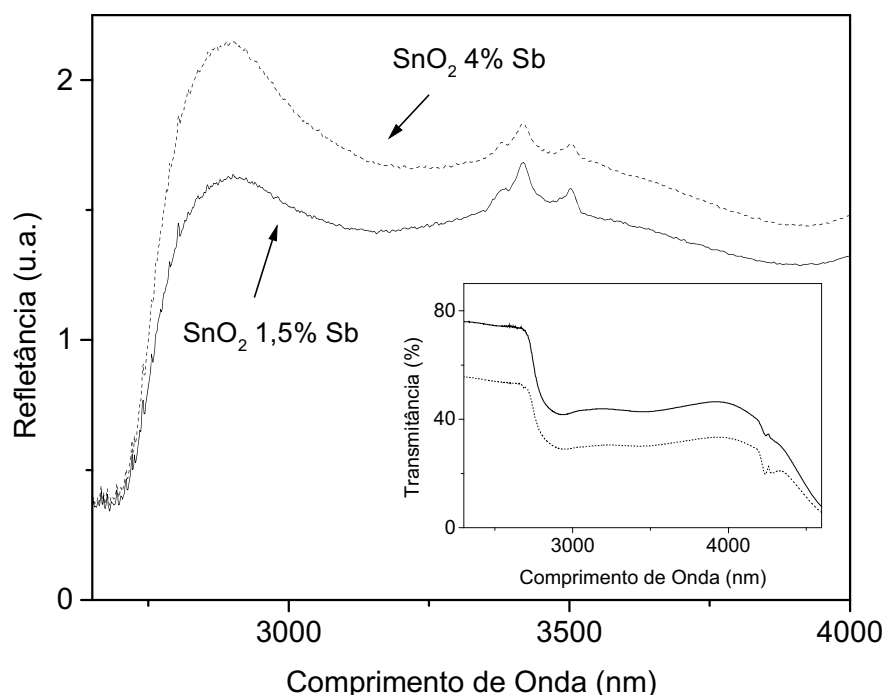


Figura 22. Refletância óptica na região do infravermelho próximo para filmes de SnO_2 dopados com $1,5\%\text{Sb}^{5+}$ e $4\%\text{Sb}^{5+}$. No detalhe são mostradas as medidas de transmitância para as mesmas amostras (Geraldo et al., 2003).

No caso das amostras dopadas com Sb^{5+} , visto na Figura 22, um aumento da concentração do dopante promove um aumento da refletância no infravermelho e consequentemente uma diminuição na transmitância. Isso acontece porque o íon Sb^{5+} é doador, e quanto maior a dopagem com esse tipo de íon, maior será a concentração de elétrons livres e, de acordo com a Teoria de Drude, maior é a refletância no infravermelho.

Analisando agora os nossos resultados utilizando amostras dopadas com Ce^{3+} apresentados nas Figuras 20 e 21, notamos o comportamento oposto, ou seja, conforme é aumentada a concentração do dopante, tem-se uma diminuição na refletância (aumento da transmitância), como já foi comentado. Por analogia com as amostras dopadas com Sb^{5+} , acreditamos que tal comportamento continue também para faixas mais altas de comprimento de onda, ou seja, 2750-4000 nm, não observável na Figura 21. Considerando que a separação

dos espectros da amostra dopada com 1%Ce³⁺ e 0,1%Ce³⁺, observado na Figura 21, é somente devido à presença do dopante, podemos interpretá-la como sendo uma separação gerada pela presença de elétrons livres que se opõem a propagação da radiação através dos filmes. Segundo a teoria de Drude, a propagação da radiação através dos filmes está relacionada com a frequência da oscilação plasma (ω_p), definida pela equação 3 (seção 1.6), sendo diretamente proporcional à concentração de portadores. Essa diferença na refletância das amostras significa que a região do comprimento de onda mostrada na Figura 21 está acima do comprimento de onda da oscilação plasma (λ_p). Embora essa teoria prediga que nenhuma radiação deve se propagar para um comprimento de onda maior que a do plasma, ou seja, para $\lambda > \lambda_p$, do ponto de vista prático, verificamos um aumento no valor da refletância. Os resultados mostrados na Figura 21 indicam que uma maior concentração de dopante Ce³⁺ leva a uma menor refletância, que deve significar uma menor concentração de elétrons livres. Isso pode ser explicado devido ao comportamento aceitador do Ce³⁺ na matriz SnO₂, pois uma maior concentração do dopante leva a uma maior compensação de cargas na matriz, que é naturalmente do tipo *n*. Com isso, a amostra com maior concentração do dopante Ce³⁺ apresentará menor concentração de elétrons livres e consequentemente, uma maior resistividade elétrica, como será verificado na seção 4.3.

4.3 Propriedades elétricas

Nesta seção serão apresentados resultados que mostram a influência da incorporação do dopante Ce na matriz SnO₂, com relação às propriedades elétricas. Os principais resultados são referentes a medidas de resistência (e obtenção de curvas de resistividade) em função da temperatura, e medidas de corrente em função da voltagem acima da temperatura ambiente, levando à obtenção de gráficos de densidade de corrente em função

do campo elétrico aplicado. Esta última análise tem a finalidade de auxiliar na identificação dos principais mecanismos de transporte elétrico presentes nessas amostras.

O gráfico da Figura 23 mostra uma comparação entre as curvas de resistividade em função da temperatura para os filmes finos dopados com Ce, obtidos com o auxílio da equação 19 a partir das medidas de resistência feitas sob uma pressão de 10^{-5} torr.

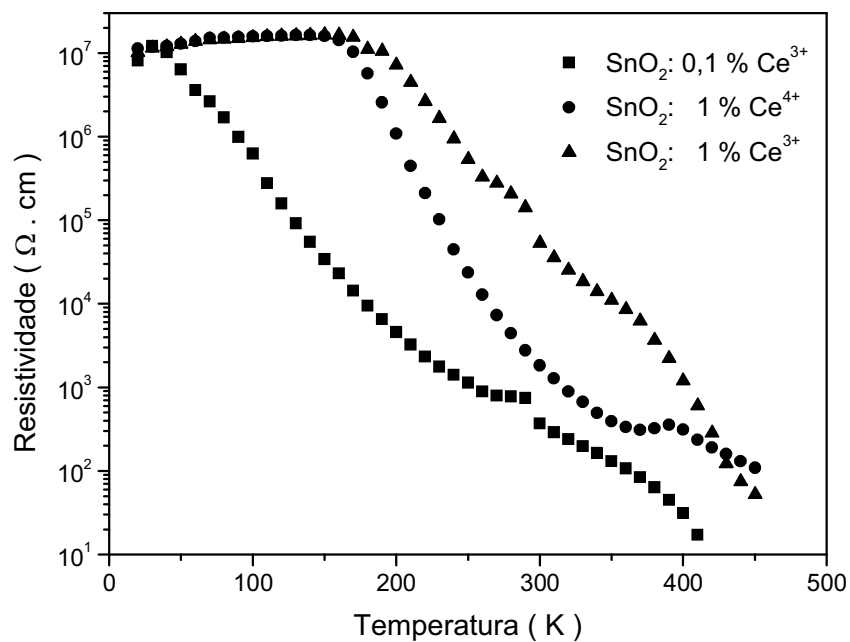


Figura 23. Resistividade em função da temperatura para filmes finos de SnO₂ dopados com Ce, sob vácuo de 10^{-5} torr.

Podemos notar na Figura 23 que a incorporação do dopante Ce leva a um aumento significativo na resistividade da amostra, chegando a valores tão altos quanto $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, mesmo para a temperatura ambiente. Esse valor é muito maior do que os valores de resistividade para filmes não dopados preparados pelo mesmo método, que tipicamente é por volta de 10^{-1} a $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ (Terrier et al., 1997; Hu et al., 2004; Morais et al., 2005).

O filme fino dopado com 1%Ce³⁺ apresenta maior resistividade, que significa que uma concentração razoável de Ce permanece no estado de oxidação Ce³⁺, durante o processo de síntese, como já mencionado, o que proporciona uma recombinação de cargas com o excesso de elétrons da matriz SnO₂, aumentando a resistividade. A natureza aceitadora do dopante quando inserido na matriz, causa uma forte compensação de cargas. Com relação aos valores de resistividade para a amostra dopada com 0,1%Ce³⁺, podemos notar uma certa descontinuidade na curva próximo à temperatura ambiente (300K), o que pode ser explicado pelo fato do equipamento de medida ter mudado o valor da escala utilizada.

A amostra dopada com 1%Ce⁴⁺ apresenta uma resistividade intermediária comparada com as duas amostras dopadas com Ce³⁺. Embora o íon nesse estado de oxidação não possa ser considerado como tendo um comportamento aceitador, fica evidente nos resultados mostrados na Figura 23 que a introdução dessa alta concentração do dopante contribui para o aumento da resistividade, que provavelmente foi causado pelo aumento do espalhamento de elétrons, diminuindo a mobilidade eletrônica. Mecanismos de espalhamento podem estar relacionados com a diferença do raio iônico entre Sn⁴⁺ e Ce⁴⁺, ou com a formação de complexos e aglomerados de Ce. Entretanto, o mecanismo mais relevante pode ser atribuído ao espalhamento pelo contorno de grão (como será discutido mais a frente com o auxílio da Tabela 4), considerando que 1% do dopante terra-rara está bem acima do limite de solubilidade (Matsuoka et al., 1983) e esse excesso deve estar sendo incorporado no contorno de grão.

Comparando os resultados das amostras dopadas com 1%Ce³⁺ e 1%Ce⁴⁺, temos que acima de 425K, a resistividade da amostra dopada com Ce⁴⁺ passa a ser maior do que a resistividade apresentada pela amostra dopada com Ce³⁺. Uma hipótese para explicar esses resultados seria que, no caso da amostra dopada com Ce⁴⁺, conforme será visto com o auxílio da Tabela 4 da seção 4.3, o espalhamento no contorno de grão é o mecanismo mais relevante.

Considerando que o aumento da temperatura propicia ionização de centros de captura, isso é mais evidente nas amostras dopadas com Ce^{3+} , onde existe forte compensação de cargas. Assim, a variação da resistividade com a temperatura é mais sensível para a amostra com Ce^{3+} , que teria diminuição mais abrupta. Uma diminuição menor é esperada para Ce^{4+} devido ao domínio da mobilidade na avaliação geral da resistividade elétrica. Esse fator pode explicar os valores considerados altos para a resistividade entre 400 e 450K da amostra dopada com 1% Ce^{4+} .

Também deve ser mencionado a relação entre o tamanho estimado do cristalito e o grau de cristalinidade (Tabelas 1 e 2, respectivamente) com a resistividade desses filmes dopados com Ce. Podemos perceber que os resultados obtidos estão de bom acordo, pois para a amostra com 0,1% Ce^{3+} , que apresenta o maior tamanho de cristalito e maior grau de cristalinidade, sua resistividade é menor, isso porque nessa amostra existem menos regiões intergranulares. Isso reforça a hipótese do espalhamento devido ao contorno de grão ser o mecanismo de espalhamento dominante.

Com o intuito de determinar o mecanismo de transporte elétrico dominante para esses filmes finos de SnO_2 dopados com Ce, foram realizadas medidas de corrente em função da voltagem para várias temperaturas ($I \times V \times T$), acima da temperatura ambiente. A Figura 24 mostra esses resultados para amostras de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. Na Figura 24(a) a medida foi feita sob pressão ambiente (presença de oxigênio). Na Figura 24(b) o mesmo experimento foi realizado sob condições de vácuo (10^{-5} torr). Para uma melhor visualização, as curvas até a temperatura de 398K estão repetidas no detalhe.

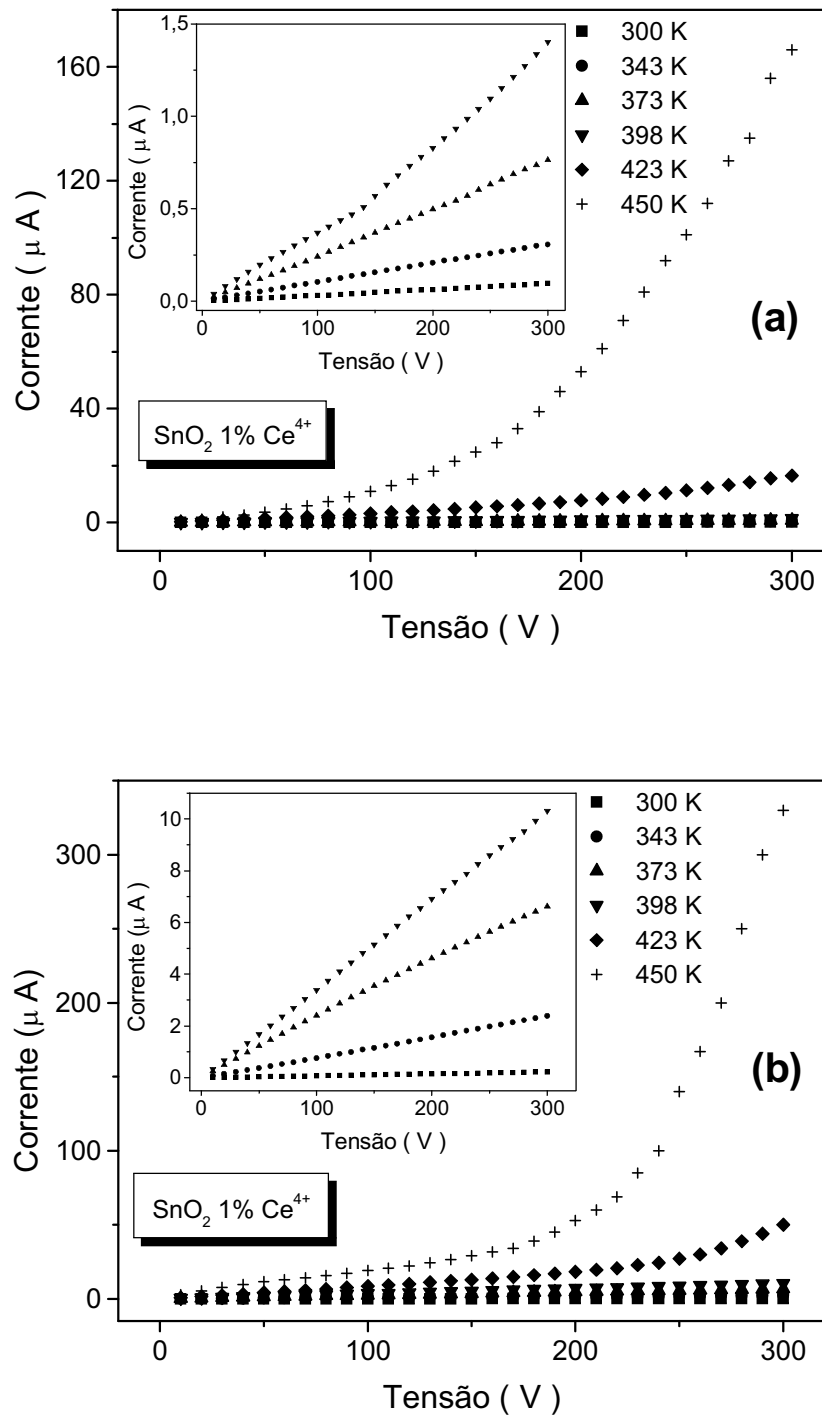


Figura 24. Medidas de corrente-voltagem para várias temperaturas para um filme fino de SnO_2 dopado com 1% Ce^{4+} . Em (a) a medida foi feita sob pressão ambiente, e em (b) sob condições de vácuo de 10^{-5} torr. Nos detalhes foram repetidas as curvas até 348K para uma melhor visualização.

O gráfico obtido do experimento sob condições de vácuo apresentado na Figura 24(b) mostra um maior valor global para a condutividade, já que a diminuição da presença de oxigênio contribui para o aumento da densidade de elétrons livres (Messias et al., 1999).

A Figura 25 mostra medidas de $I \times V \times T$ acima da temperatura ambiente para uma amostra de SnO_2 dopada com $0,1\% \text{Ce}^{3+}$, realizada sob condições de vácuo (10^{-5} torr).

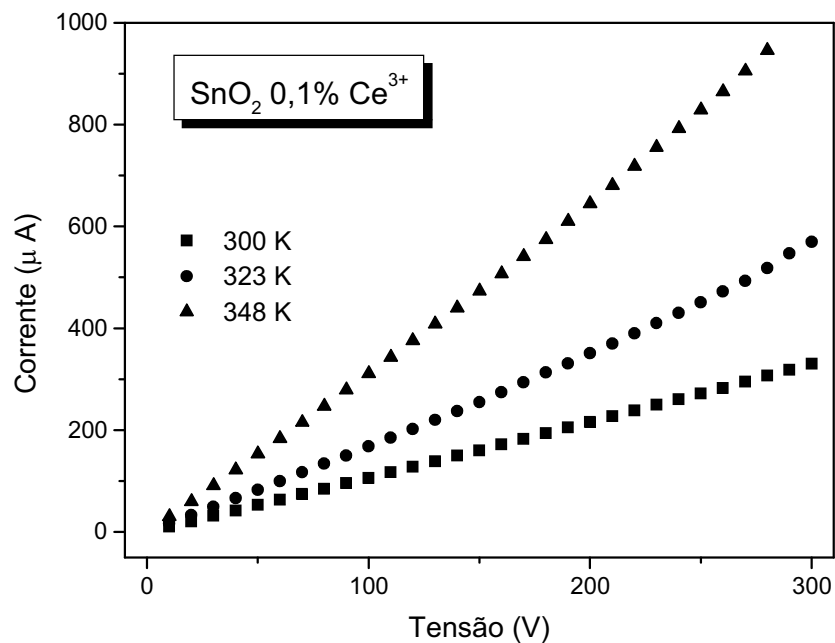


Figura 25. Medidas de corrente-voltagem para diversas temperaturas para uma amostra de SnO_2 dopada com $0,1\% \text{Ce}^{3+}$, sob vácuo de 10^{-5} torr.

Como pode ser visto pelos gráficos da Figura 25, a magnitude dos valores de corrente é muito alta para o filme com menor concentração do dopante Ce^{3+} . Devido à limitação do aparelho de medida (eletrômetro), não foi possível registrar medidas de corrente para temperaturas acima de 348K.

Medidas de $I \times V \times T$ sob condições de vácuo (10^{-5} torr) acima da temperatura ambiente, com as mesmas condições das medidas feitas na Figura 25 foram realizadas para a

amostra dopada com $1\% \text{Ce}^{3+}$, e estão apresentadas na Figura 26. É importante comentar aqui a razão pela qual não foram realizadas as medidas de $I \times V \times T$ sob pressão ambiente para as duas amostras dopadas com Ce^{3+} . Essas duas amostras foram produzidas posteriormente à amostra dopada com Ce^{4+} . As medidas sob pressão ambiente foram feitas conforme mencionado na seção 3.3, e havia grandes dificuldades de estabilização e controle de temperatura dentro desse forno. Como as medidas realizadas dentro do criostato tinham um controle de temperatura muito mais eficiente, as medidas sob pressão ambiente foram provisoriamente suspensas, coincidindo com a quebra do sistema de fechamento do forno.

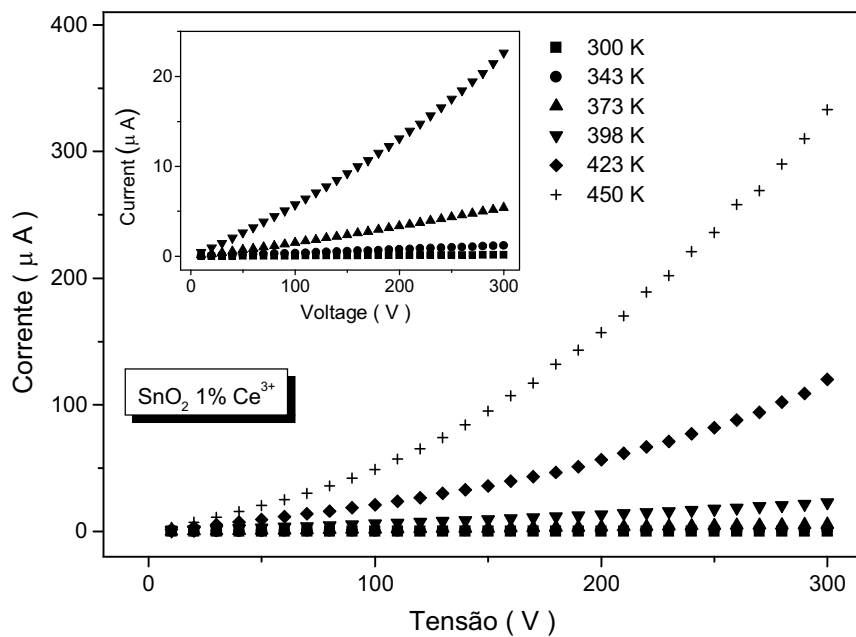
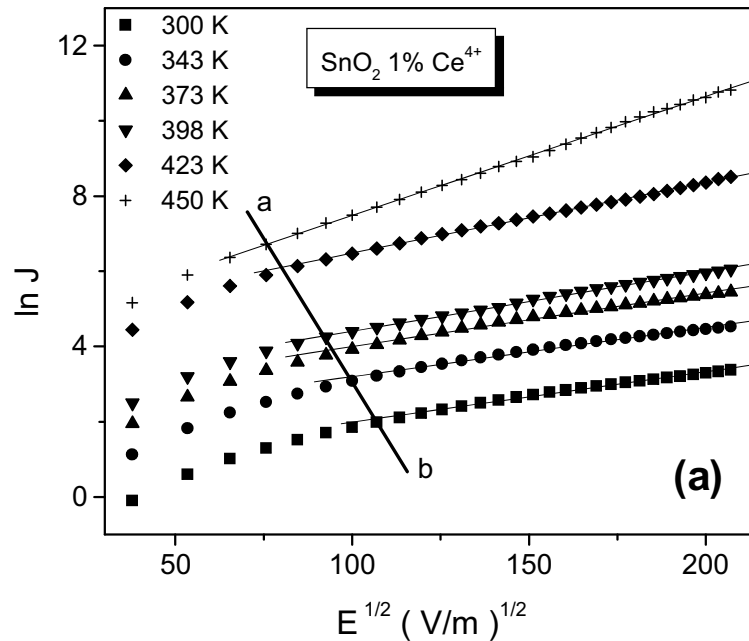


Figura 26. Medidas de corrente-voltagem para diversas temperaturas para uma amostra de SnO_2 dopada com $1\% \text{Ce}^{3+}$, sob vácuo de 10^{-5} torr. No detalhe foram repetidas as curvas até 348K para uma melhor visualização.

Podemos verificar que os gráficos das Figuras 24, 25 e 26 estão de acordo com os gráficos apresentados nas Figuras 20, 21 e 23, pois uma maior concentração do dopante leva a uma menor condutividade, o que assegura o comportamento aceitador do Ce^{3+} na matriz

SnO_2 , principalmente quando localizado nos sítios da rede. O excesso de Ce pode estar sendo segregado no contorno de grão, o que justificaria a alta resistividade da amostra dopada com Ce^{4+} , como já foi mencionado.

Já foi discutido na seção 1.8 que os principais mecanismos de transporte elétrico na região do contorno de grão são emissão Schottky e o tunelamento. Com o intuito de se identificar o mecanismo de transporte dominante, foram construídos gráficos de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado ($\ln J \times E^{1/2}$), obtidos a partir dos gráficos de corrente-voltagem ($I \times V \times T$), com o auxílio das equações 20 e 21 (seção 3.3). A Figura 27 mostra curvas de $\ln J \times E^{1/2}$ obtidas a partir dos gráficos da Figura 24 para uma amostra de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. Na Figura 27(a) as curvas foram obtidas a partir de medidas feitas sob pressão ambiente, e na Figura 27(b) as curvas foram obtidas a partir das medidas feitas sob condições de vácuo (10^{-5} torr).



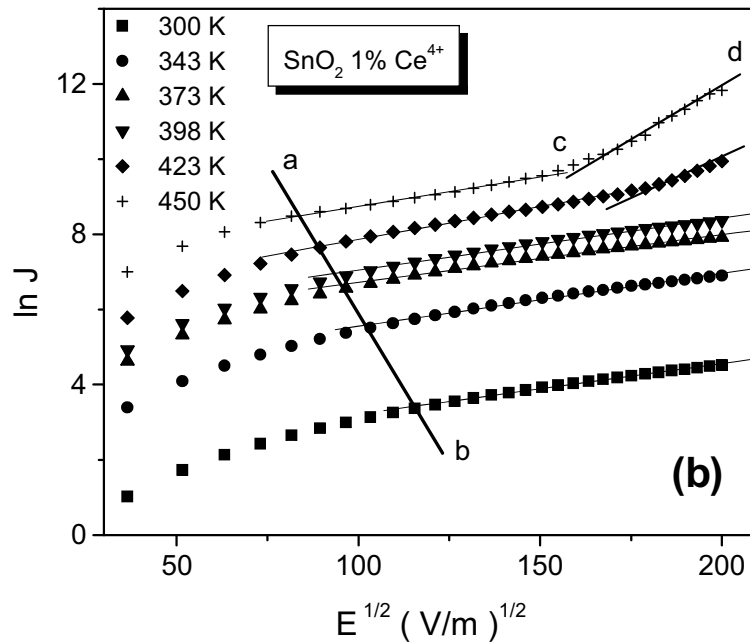


Figura 27. Curvas de $\ln J \times E^{1/2}$ obtidas a partir dos gráficos da Figura 24 para uma amostra de SnO₂:1%Ce⁴⁺. Em (a) sob pressão ambiente, e em (b) sob condições de vácuo de 10⁻⁵ torr.

A linha nomeada como *ab* traçada nos gráficos da Figura 27, determina quando o formato da curva se torna inteiramente linear. Como podemos notar, conforme a temperatura aumenta, a linearidade torna-se evidente para campos cada vez menores (comportamento observado para ambos os gráficos). Do lado esquerdo da linha *ab*, ou seja, antes do início da região linear das curvas, um comportamento exponencial é observado. Para as medidas feitas sob vácuo, mostradas no gráfico (b), um terceiro regime é observado para temperaturas acima de 423K, onde foi traçada uma linha, sendo nomeada na figura como linha *cd*. Acredita-se que tal aumento na inclinação da curva é devido à eliminação de espécies O₂⁻, uma vez que experimentos de dessorção de oxigênio a temperaturas programadas (Yamazoe et al., 1979) indicam a eliminação desse íon em torno de 423K (150°C) para amostras de SnO₂. Esse fenômeno seria responsável por um aumento abrupto na concentração de elétrons livres,

levando a uma melhoria na condutividade da amostra, sendo representada pelo aumento significativo da densidade de corrente vista no gráfico.

A porção linear dessas curvas localizadas à direita da linha *ab*, pode ser descrita por um fluxo de corrente no material, limitado pela taxa de elétrons excitados termicamente sobre a barreira de potencial no contorno de grão, ou seja, o mecanismo de emissão termiônica Schottky. O ajuste linear (feito com base na equação 9 da seção 1.8.1) observado nas curvas da Figura 27, começando da linha *ab* é perfeito para todas as temperaturas, principalmente na Figura 27(a), onde a eliminação de espécies O_2^- não é observada, o que pode ser atribuído ao fato da medida correspondente a esse gráfico ser realizada em pressão ambiente (na presença de oxigênio). Essa linearidade das curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado assegura que a emissão Schottky acontece de fato.

A Figura 28 apresenta curvas de $\ln J \times E^{1/2}$ para uma amostra de $SnO_2:1\%Ce^{3+}$, obtidos a partir dos dados experimentais da Figura 26. No detalhe é mostrada uma curva experimental feita a 343K e uma curva teórica calculada e normalizada pelos dados experimentais, do mecanismo de tunelamento.

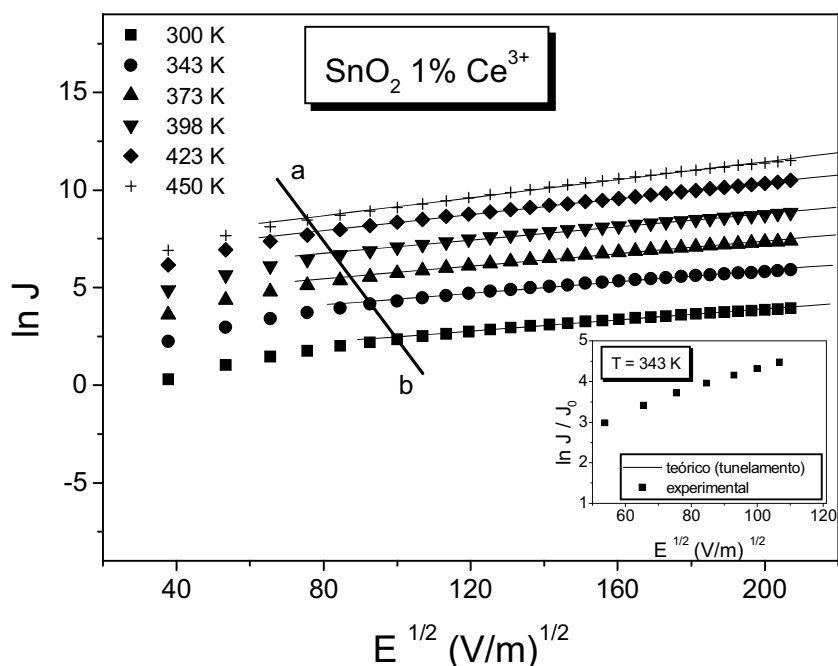


Figura 28. Curvas de $\ln J \times E^{1/2}$ para várias temperaturas obtidas a partir dos dados da Figura 26 para uma amostra de $SnO_2:1\%Ce^{3+}$. No detalhe é mostrada a comparação entre a medida feita em 343 K com uma curva teórica do mecanismo de tunelamento.

Mais uma vez o ajuste linear também é perfeito do lado direito da linha *ab*. Contudo, a mudança de inclinação para temperaturas acima de 423K não é observada, sugerindo um comportamento diferente para a eliminação de espécies O_2^- se o estado de oxidação do dopante for Ce^{3+} ou Ce^{4+} , provavelmente causada pela forte compensação de cargas na amostra dopada com íons aceitadores (Ce^{3+}). Além disso, a amostra com 1% Ce^{3+} tem uma maior concentração de vacâncias de oxigênio quando comparado com a amostra de 1% Ce^{4+} , como já foi mencionado. Essa maior concentração de vacâncias pode contribuir para evitar a eliminação de espécies O_2^- , considerando que as amostras dopadas com Ce^{3+} apresentam realmente uma maior deficiência em íons de oxigênio devido à dopagem heterovalente. Essa explicação para os resultados das propriedades elétricas desses filmes está fortemente relacionada com as informações estruturais conseguidas pela análise dos pós que

foram apresentadas na seção 4.1, no que diz respeito à comprovação do estado de oxidação dessas amostras, reforçando a hipótese apresentada anteriormente. Esses últimos resultados também indicam que o mecanismo de dopagem parece ser o mesmo para filmes e pós, sendo dependente apenas do tipo e concentração do dopante, além do método de síntese, como já discutido. A natureza da amostra (pó ou filme fino) parece ter um efeito secundário para a compreensão da relação entre a estrutura e as propriedades nesse tipo de material.

O gráfico no detalhe da Figura 28 mostra um ajuste para o lado esquerdo da linha *ab* na medida feita a 343K, usando o processo de tunelamento através da barreira, o que é uma boa possibilidade de estar acontecendo para baixos campos elétricos. Para o começo das curvas de corrente-voltagem, o regime de emissão Schottky sobre a barreira não está totalmente estabelecido (o que acontece à direita da linha *ab*). O ajuste do tunelamento é feito estimando todos os parâmetros da equação 12 e normalizando o cálculo pelos valores experimentais médios. Embora os valores absolutos calculados da densidade de corrente não serem precisos por esse procedimento, a variação qualitativa é bastante confiável. Como pode ser visto no detalhe da Figura 28, existe uma concordância razoável entre os dados experimentais e o cálculo teórico do tunelamento. Correntes de tunelamento usadas para adquirir imagens por microscopia de tunelamento (*Scanning Tunnelling Microscopy* - STM) apresentam formas similares (Wong et al., 1996; Malagù et al., 2004) à curva mostrada no detalhe da Figura 28. A pequena divergência do cálculo com os valores experimentais está relacionada provavelmente com a impossibilidade de atribuição de apenas um único mecanismo a essa região, ou seja, mesmo no começo da curva (lado esquerdo da linha *ab*), também existe a emissão Schottky sobre a barreira. Contudo, a emissão Schottky torna-se o processo dominante apenas para campos elétricos mais altos (à direita da linha *ab*).

Com o auxílio dos gráficos apresentados nas Figuras 27 e 28 e das equações 10 e 11 (seção 1.8.1), foi possível estimar os valores dos coeficientes de emissão Schottky e as alturas das barreiras de potencial, que podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Altura da barreira de potencial (ϕ) e coeficiente de emissão Schottky (β_s) para filmes finos de SnO₂ dopados com Ce.

Amostra (filmes)		Temperatura (K)					
		300	343	373	398	423	450
SnO ₂ 1% Ce ³⁺ vácuo (10 ⁻⁵ torr)	ϕ (eV)	0,60	0,65	0,66	0,66	0,68	0,71
	β_s (eV m ^{1/2} V ^{-1/2}) x 10 ⁻⁴	3,62	4,24	5,04	5,80	7,33	8,96
SnO ₂ 1% Ce ⁴⁺ vácuo (10 ⁻⁵ torr)	ϕ (eV)	0,58	0,60	0,62	0,66	0,68	0,69
	β_s (eV m ^{1/2} V ^{-1/2}) x 10 ⁻⁴	3,55	4,26	4,23	4,89	6,03	6,08
SnO ₂ 1% Ce ⁴⁺ pressão ambiente	ϕ (eV)	0,61	0,67	0,71	0,75	0,74	0,80
	β_s (eV m ^{1/2} V ^{-1/2}) x 10 ⁻⁴	3,47	3,88	4,47	5,41	6,87	12,3

Em geral, ϕ apresenta uma variação pequena quando comparamos as amostras dopadas com 1%Ce⁴⁺ e 1%Ce³⁺ sob condições de vácuo. A concentração de elétrons livres é maior no filme com 1%Ce⁴⁺, por esse dopante não apresentar comportamento aceitador, com isso, a resistividade do filme com 1%Ce³⁺ é maior, como visto na Figura 23. Entretanto, o filme dopado com Ce⁴⁺ ainda apresenta uma alta resistividade. Isso pode ser explicado comparando os valores de β_s nesses filmes. Esse parâmetro tem uma diminuição significativa quando o estado de oxidação do dopante passa de Ce³⁺ para Ce⁴⁺. Considerando que β_s é inversamente proporcional à largura da região de depleção (Simmons, 1971), os dados da Tabela 4 garantem que a largura da região de depleção no contorno de grão é maior para a

amostra dopada com Ce^{4+} . Embora a natureza do dopante seja a mesma, o que explica a mesma magnitude da barreira de potencial, o filme com dopante de maior estado de oxidação apresenta uma maior região de depleção no contorno de grão, que também leva a um maior espalhamento de elétrons e, conseqüentemente, uma menor mobilidade (Pinheiro et al., 2008). Resumindo, embora a concentração de elétrons livres seja maior no filme de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$, e com isso, apresenta uma condutividade ligeiramente maior comparado ao filme dopado com $1\%\text{Ce}^{3+}$, a resistividade desse filme ainda é alta, o que é explicado devido ao grande espalhamento de elétrons no contorno de grão.

A Tabela 4 também permite fazer uma comparação entre medidas realizadas sob vácuo e condições de pressão ambiente para a amostra de $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{4+}$. Comparando a altura da barreira de potencial (ϕ), observa-se que ela é maior para as medidas feitas na presença de oxigênio (pressão ambiente). Isso está de acordo com o que foi discutido na seção 1.5, pois sob pressão ambiente existe uma maior adsorção de oxigênio nas regiões de superfície e contorno de grão do material (Watson et al., 1993) causando um acréscimo na altura da barreira Schottky. A Tabela 4 também traz informações sobre a dependência de ϕ e β_s com a temperatura; sendo que ambos aumentam com o aumento da temperatura. Como mencionado, β_s é inversamente proporcional à largura da região de depleção, de onde se conclui que a largura da barreira de potencial diminui com o aumento da temperatura, resultado que é esperado. Por outro lado, a Tabela 4 mostra que ϕ também aumenta com a temperatura. O aumento da barreira Schottky com a temperatura, até 300°C (573K), foi reportado por Malagù e colaboradores (Malagù et al., 2004), para materiais com grãos menores que 10 nm, sendo que a ordem de magnitude da barreira Schottky nesse artigo também está de acordo com nossos resultados.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos e xerogéis (pós) de SnO_2 dopados com Ce, obtidos via sol-gel. A investigação buscou uma melhor compreensão dos mecanismos de condutividade elétrica presentes nessas amostras. As diversas caracterizações mostradas nesse trabalho foram importantes para o esclarecimento dos fenômenos físicos envolvidos nestes processos.

As propriedades estruturais foram analisadas com base em medidas de difração de raios X e no refinamento pelo método de Rietveld. Foi verificado que todas as amostras (filmes e pós) apresentaram a estrutura rutilo, fase cassiterita. Através da equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos dos filmes finos (em torno de 6nm). Com base nos resultados obtidos pelo refinamento Rietveld, acreditamos que a introdução dos íons dopantes Ce^{4+} e Ce^{3+} acontece de forma substitucional ao Sn^{4+} na rede, e que pelo menos uma porcentagem desses dopantes permanece com o estado de oxidação inicial inalterado.

Comparando os valores do FWHM, obtidos pela análise de Rietveld, e o tamanho dos cristalitos, verificou-se que o aumento da concentração do dopante diminui o tamanho do cristalito, comparando-se amostras com diferentes dopagens de Ce^{3+} , o que acontece devido à diferença de raio iônico entre os íons Ce^{3+} e Ce^{4+} com relação ao Sn^{4+} . Essa diferença causa uma distorção na rede, que pode inibir o crescimento dos cristalitos. Por meio dos parâmetros de rede foi calculado o volume da cela unitária, sendo que a amostra com 1% Ce^{3+} apresentou um maior volume que a amostra dopada com 1% Ce^{4+} . Essa maior expansão da rede na amostra 1% Ce^{3+} se deve a dois fatores: inserção de um íon maior (Ce^{3+}) do que o Sn^{4+} no sítio cristalográfico e maior quantidade de vacâncias de oxigênio, enquanto que na outra amostra

(1%Ce⁴⁺), o volume aumenta apenas devido a um maior tamanho do íon Ce⁴⁺ em relação ao Sn⁴⁺.

Com relação às propriedades ópticas dos filmes finos, foi observado uma pequena absorbância (transmitância superior a 90%) na região do visível, e um *bandgap* de 3,6eV, estando de acordo com os valores encontrados na literatura. Medidas de refletância e transmitância no infravermelho próximo mostram que o filme com maior concentração do dopante (1%Ce³⁺), apresenta uma menor refletância (maior transmitância). Com o auxílio da Teoria Clássica de Drude, podemos interpretar esses resultados como sendo devido a uma menor concentração de elétrons livres na amostra com maior concentração do dopante.

Quanto às propriedades elétricas, foi constatado que a incorporação do dopante Ce na matriz de SnO₂ aumenta drasticamente a resistividade se comparado a filmes finos não dopados. Quando o estado de oxidação do dopante é Ce³⁺, o aumento da resistividade pode ser atribuído ao comportamento naturalmente aceitador do dopante, principalmente quando localizados em sítios substitucionais a Sn⁴⁺. No caso do dopante Ce⁴⁺, a alta resistividade está relacionada provavelmente ao aumento na região de depleção no contorno de grão, como estimado pelo modelo Schottky para a barreira de potencial entre os grãos. Outra contribuição para o aumento da resistividade é a diferença no tamanho dos íons dopantes Ce³⁺ e Ce⁴⁺ comparados com o Sn⁴⁺. É importante destacar que as medidas de resistividade estão de acordo com os gráficos de refletância e transmitância no infravermelho, pois a amostra que supostamente tem a menor concentração de elétrons livres (1%Ce³⁺), também apresenta a maior resistividade.

Resultados de corrente-voltagem acima da temperatura ambiente (I_xV_xT) revelam a existência de um mecanismo de transporte elétrico dominante quando o campo é alto o bastante. O comportamento linear das curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado revela a emissão termiônica Schottky através da barreira de potencial no

contorno de grão como o mecanismo dominante. Para campos mais baixos, outro mecanismo se torna relevante, o tunelamento. Acreditamos que a contribuição desse mecanismo para baixos campos é importante, já que as curvas de $I \times V \times T$ podem ser ajustadas qualitativamente pela teoria do tunelamento. Esses resultados também mostram a contribuição do oxigênio adsorvido no contorno de grão para a altura da barreira Schottky, que é maior para medidas realizadas sob pressão ambiente. Sob condições de vácuo, um terceiro mecanismo foi obtido para a amostra dopada com 1%Ce⁴⁺, pois acima de 423K (150°C) as curvas mudam significativamente a sua inclinação. Nós acreditamos que esse aumento na inclinação é devido a eliminação de espécies O₂⁻.

Esse estudo dos mecanismos de transporte elétrico presentes nos filmes finos de SnO₂ dopados com Ce, irá contribuir para um melhor entendimento das suas propriedades elétricas. Isso, associado com a transição do íon Ce³⁺ no azul, poderá fornecer o suporte necessário para o desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes. Nesses dispositivos, a eletroluminescência pode ocorrer de duas formas, por injeção e por altos campos. No de altos campos, a excitação de centros luminescentes é feito por portadores acelerados sob ação de um forte campo elétrico. Nesse caso seria melhor que o material apresentasse um menor espalhamento possível, ou seja, quanto menor a densidade de barreiras de potencial (barreiras Schottky), melhor seria a eficiência de emissão do dispositivo. Levando somente isso em consideração, acreditamos que se fosse possível projetar um material dominado pelo mecanismo de transporte elétrico de Tunelamento seria a melhor opção para o desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes.

REFERÊNCIAS

ABELLO, L.; BOCHU, B.; GASKOV, A.; KOUDRYAVTSEVA, S.; LUCAZEAU, G.; ROUMYANTSEVA, M. Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by x-ray and raman spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v.135, n.1, p.78-85, 1998.

ADAMOWICZ, B.; IZYDORCZYK, W.; IZYDORCZYK, J.; KLIMASEK, A.; JAKUBIK, W.; ZYWICKI, J. Response to oxygen and chemical properties of SnO₂ thin-film gas sensors. **Vacuum**, v.82, p.966-970, 2008.

ANNAPURNA, K.; DWIVEDI, R.N.; KUNDU, P.; BUDDHUDU, S. Blue emission spectrum of Ce³⁺:ZnO-B₂O₃-SiO₂ optical glass. **Materials Letters**, v.58, n.5, p.787-789, 2004.

ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D. Solid State Physics. CBS Publishing, Philadelphia, 1976.

ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. Science and Engineering of materials. PWS Publishing, Boston, 1994.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v.79, n.2-4, p.47-154, 2005.

BEI, J.; QIAN, G.; LIANG, X.; YUAN, S.; YANG, Y.; CHEN, G. Optical properties of Ce³⁺-doped oxide glasses and correlations with optical basicity. **Materials Research Bulletin**, v.42, n.7, p.1195-1200, 2007.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego, 1990.

BRUNEAUX, J.; CACHET, H.; FROMENT, M.; MESSAD, A. Correlation between structural and electrical properties of sprayed tin oxide-films with and without fluorine doping. **Thin Solid Films**, v.197, n.1-2, p.129-142, 1991.

CARDOSO, W.S.; LONGO, C.; PAOLI, M.A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v.28, n.2, p.345-349, 2005.

CASTRO, R.H.R.; GOUVÊA, D. Estudo da estabilidade de dispersões de SnO₂ utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes. **Cerâmica**, v.46, p.214-219, 2000.

CHANG, J. P.; LIN, Y. S. Dielectric property and conduction mechanism of ultrathin zirconium oxide films. **Applied Physics Letters**, v.79, n.22, p.3666-3668, 2001.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. Elements of X-Ray Diffraction. 2ed, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DORENBOS, P. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes. **Physical Review B**, v.64, p.125117-125129, 2001.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica. Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979.

FAVENNEC, P.N.; L'HARIDON, H.; SALVI, M.; MOUTONNET, D.; GUILLOU, Y.L. Luminescence of Er implanted in various semiconductors: IV, III-V, II-VI materials. **Electronics Letters**, v.25, n.11, p.718-719, 1989.

FLORIANO, E.A. Uma contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de SnO₂. (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

GERALDO, V. Filmes finos de SnO₂ via processo sol-gel: influência de alguns parâmetros na deposição e na dopagem com Sb. (Dissertação de Mestrado - programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; MORAIS, E.A.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. Sb doping effects and oxygen adsorption in SnO₂ thin films deposited via sol-gel. **Materials Research**, v.6, n.4, p.451-457, 2003.

GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; LISBOA-FILHO, P.N.; SANTOS, C.M. Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO₂ thin films, deposited via sol-gel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67, p.1410-1415, 2006.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v.48, p.1-29, 2000.

GU, F.; WANG, S.F.; LU, M.K.; QI, Y.X.; ZHOU, G.J.; XU, D.; YUAN, D.R. Preparation and luminescence characteristics of nanocrystalline SnO₂ particles doped with Dy³⁺. **Journal of Crystal Growth**, v.255, n.3-4, p.357-360, 2003.

GU, F.; WANG, S.F.; LU, M.K.; QI, Y.X.; ZHOU, G.J.; XU, D.; YUAN, D.R. Luminescent characteristics of Eu³⁺ in SnO₂ nanoparticles. **Optical Materials**, v.25, n.1, p.59-64, 2004.

GUPTA, S.; ROY, R.K.; CHOWDHURY, M.P.; PAL, A.K. Synthesis of SnO₂/Pd composite films by PVD route for a liquid petroleum gas sensor. **Vacuum**, v.75, p.111-119, 2004.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, n.2, p.171-180, 1995.

HU, Y.; HOU, S. H. Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ thin films from colloidal precursors. **Materials Chemistry and Physics**, v.86, p.21-25, 2004.

KIREEV, P. S. Semiconductors Physics. Mir, Moscow, 1978.

KOROTKOV, R. Y.; FARRAN, A. J. E.; CULP, T.; RUSSO, D.; ROGER, C. Transport properties of undoped and NH₃-doped polycrystalline SnO₂ with low background electron concentrations. **Journal of Applied Physics**, v.96, n.11, p.6445-6453, 2004.

LEITE, D.R.; LAS, W.C.; ZAGHETE, M.A.; CILENSE, M.; VARELA, J.A. The effect of Cr concentration and preparation method on the microstructure and electrical characterization of SnO₂-based ceramics. **Materials Research**, v.6, n.4, p.457-461, 2003.

LI, M.S. Absorção óptica, Apostila Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 1996.

LIDE, D.R. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 84TH edition, Florida, 2003.

MACIEL, A.P.; LISBOA-FILHO, P.N.; LEITE, E.R.; PAIVA-SANTOS, C.O.; SCHREINER, W.H.; MANIETTE, Y.; LONGO, E. Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, n.5, p.707-713, 2003.

MAIA, A.O.G. Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível. (Mestrado em Física), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MALAGÙ, C.; GUIDI, V.; STEFANCICH, M.; CAROTTA, M. C.; MARTINELLI, G. Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured *n*-type semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v.91, n.2, p.808-813, 2002.

MALAGÙ, C.; CAROTTA, M. C.; FISSAN, H.; GUIDI, V.; KENNEDY, M.K.; KRUIS, F.E.; MARTINELLI, G.; MAFFEIS, T.G.G.; OWEN, G.T.; WILKS, S.P. Surface state density decrease in nanostructured polycrystalline SnO₂: modeling and experimental evidence. **Sensors and Actuators B**, v.100, p.283-286, 2004.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v.30, n.8, p.2001-2006, 2007.

MATSUOKA, T.; TOHDA, T.; NITTA, T. The low-energy-electron (LEE) excitation of SnO₂-Eu powder phosphor – fundamental characteristics. **Journal of Electrochemical Society**, v.130, n.2, p.417-423, 1983.

MESSIAS, F.R.; VEGA, B.A.V.; SCALVI, L.V.A.; LI, M.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. Electron scattering and effects of sources of light on photoconductivity of SnO₂ coatings prepared by sol-gel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.247, p.171-175, 1999.

MISHRA, K.C.; JOHNSON, K.H.; SCHMIDT, P.C. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. **Physical Review B**, v.51, n.20, p.13972-13976, 1995.

MORAIS, E.A. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A.; RIBEIRO, S.J.L.; GERALDO, V. Poole-Frenkel effect in Er doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Physics State Solids (a)**, v.202, n.2, p.301-308, 2005.

MULVANEY, P.; GRIESER, F.; MEISEL, D. Electron transfer in aqueous colloidal SnO₂ solutions. **Langmuir**, v.6, n.3, p.567-572, 1990.

NOGAMI, M.; ENOMOTO, T.; HAYAKAWA, T. Enhanced fluorescence of Eu³⁺ induced by energy transfer from nanosized SnO₂ crystals in glass. **Journal of Luminescence**, v.97, n.3-4, p.147-152, 2002.

OHRING, M. The Materials Science of Thin Films. Academic Press, New York, 1992.

PAIVA-SANTOS, C.O. Aplicações do Método de Rietveld, Araraquara. Disponível: http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf, Acesso em: 25 abril 2008.

PINHEIRO, M. A. L.; PINEIZ, T. F.; MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAEKI, M. J.; CAVALHEIRO, A. A. Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Thin Solid Films**, v.517, p.976-981, 2008.

PUTHEY, E. H. The hall effect and semiconductor physics. Dover Publication Inc., New York, 1968.

RAVARO, L.P.; MACIEL, J.R.; MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A. Caracterização de contatos metálicos em filmes finos de SnO₂:Er obtidos de soluções precursoras viscosas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.25, n.2, p.83-88, 2006.

RAY, S.C.; KARANJAI, M.K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. **Surface & Coatings Technology**, v.102, n.1-2, p.73-80, 1998.

REIS, F.T.; MENCARAGLIA, D.; SAAD, S. O.; SEGUY, I.; OUKACHMIH, M.; JOLINAT, P.; DESTUEL, P. Electrical characterization of ITO/CuPc/Al diodes using temperature dependent capacitance spectroscopy and I–V measurements. **Journal Non-Crystalline Solids**, v.338, p.599-602, 2004.

RIETVELD, H.M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151, 1967.

RIZZATO, A.P. Vidros a base de fluoretos de metais Pesados e de borossicatos recobertos com camadas delgadas de SnO₂ e ZrO₂. (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

RIZZATO, A. P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; HAMMER, P.; BRIOIS, V. Density improvement of sol-gel dip-coated SnO₂ films by chemical surface modification. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, p.2045-2049, 2005.

ROCKENBERGER, J.; FELDE, U.; TISCHER, M.; TROGER, L.; HAASE, M.; WELLER, H. Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO₂. **Journal of Chemical Physics**, v.112, n.9, p.4296-4304, 2000.

SANTHI, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A.; CHOPRA, K.L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide film. **Journal Applied Physics**, v.51, p.6243-6251, 1980.

SANTOS, M.R.C.; BUENO, P.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, n.2, p.161-167, 2001.

SEARS, F.W.; ZEMANSKY, M.W. Física III Eletromagnetismo. Addison Wesley Longman, 10^o edição, 2000.

SHANNON, R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica A**, v.32, n.1, p.751-767, 1976.

SIMMONS, J.G. Conduction in thin dielectric films. **Journal Physics D**, v.4, p.613-655, 1971.

SOUZA, A. E.; MONTEIRO, S. H.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Electrical and optical characteristics of SnO₂ thin films prepared by dip-coating from aqueous colloidal suspensions. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.8, n.4, p.265-270, 1997.

SUN, J.M.; PRUCNAL, S.; SKORUPA, W.; HELM, M.; REBOHLE, L.; GEBEL, T. Increase of blue electroluminescence from Ce-doped SiO₂ layers through sensitization by Gd³⁺ ions. **Applied Physics Letters**, v.89, n.9, a.n.091908, 2006.

SZE, S.M. Semiconductor devices: physics and technology. John Wiley & Sons Inc., 2nd Edition, 2002.

TANAKA, S.; YOSHIYAMA, H.; NISHIURA, J.; OHSHIO, S.; KAWAKAMI, H.; KOBAYASHI, H. Bright white-light electroluminescence based on nonradiative energy-transfer in Ce-doped and Eu-doped SrS thin-films. **Applied Physics Letters**, v.51, n.21, p.1661-1663, 1987(a).

TANAKA, S.; YOSHIYAMA, H.; MIKAMI, Y.; NISHIURA, J.; OHSHIO, S.; DEGUCHI, H.; KOBAYASHI, H. Inherent memory effect in a SrS-Ce,K blue-emitting electroluminescent thin-film device. **Applied Physics Letters**, v.50, n.3, p.119-120, 1987(b).

TANSLEY, T.L.; NEELY, D.F.; FOLEY, C.P. Conduction mechanism in sputtered polycrystalline zinc-oxide thin-films. **Thin Solid Films**, v.117, n.1, p.19-32, 1984(a).

TANSLEY, T.L.; NEELY, D.F. Adsorption, desorption and conductivity of sputtered zinc-oxide thin-films. **Thin Solid Films**, v.121, n.2, p.95-107, 1984(b).

TERRIER, C.; CHATELON, J.P.; ROGER, J.A. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, v.295, n.1-2, p.95-100, 1997.

VIANA, C. C. B. Fotoluminescência de filmes de alumina dopados com cério depositados por spray-pirólise. (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2005.

WATSON, J.; IHOKURA, K.; COLES, G.S.V. The tin dioxide gas sensor. **Measurement Science & Technology**, v.4, n.7, p.711-719, 1993.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v.1, p.22-31, 1953.

WONG, T.K.S.; MAN, W.K. Scanning probe microscopy and tunnelling measurements of polycrystalline tin oxide films. **Thin Solid Films**, v.287, n.1-2, p.45-50, 1996.

YAMAZOE, N.; FUCHIGAMI, J.; KISHIKAWA, M. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O e H₂. **Surface Science**, v.86, p.335-344, 1979.

ZHANG, D.H.; MA, H.L. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films. **Applied Physics A**, v.62, p.487-492, 1996.

ZHANG, H.; FU, X.; NIU, S.; SUN, G.; XIN, Q. Luminescence properties of Li⁺ doped nanosized SnO₂:Eu. **Journal of Luminescence**, v.115, n.1, p.7-12, 2005.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

M. A. L. Pinheiro, T. F. Pineiz, E. A. Morais, L. V. A. Scalvi, M. J. Saeki, A. A. Cavaleiro; *Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating*, Thin Solid Films, v.517, p.976-981, 2008.

V. D. L. Silva, T. F. Pineiz, E. A. Morais, **M. A. L. Pinheiro**, L. V. A. Scalvi, M. J. Saeki, E. A. A. Rubo; *Optical excitation of charge carriers from intra-bandgap states in Ce-doped SnO₂ thin films*, 6th RIAO / 9th OPTILAS, Lasers and Applications, 2008, Campinas SP. AIP Conf. Proc. Estados Unidos: American Institute of Physics 2008, v.992, p.1283-1288.

V. D. L. Silva, T. F. Pineiz, L. V. A. Scalvi, M. J. Saeki, **M. A. L. Pinheiro**; *Investigação da dopagem com Ce³⁺ e geração de defeitos intra banda em filmes finos de SnO₂ obtidos via sol-gel*, submetido à Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo.

M. A. L. Pinheiro, T. F. Pineiz, E. A. Morais, M. J. Saeki, L. V. A. Scalvi; *Conductivity mechanisms in nanometrically crystallized Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating*, VI SBPMat, Natal RN. Anais do VI SBPMat (CD-ROM), 2007, v.1.

M. A. L. Pinheiro, T. F. Pineiz, E. A. Morais, M. J. Saeki, L. V. A. Scalvi; *Electrical transport in nanometrically crystallized Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating*, Workshop & School on Material Science, Bauru SP, novembro 2007 (trabalho apresentado)