

# INVESTIGAÇÃO DA DOPAGEM COM $Ce^{3+}$ E GERAÇÃO DE DEFEITOS INTRA BANDA EM FILMES FINOS DE $SnO_2$ OBTIDOS VIA SOL-GEL

V.D.L. Silva<sup>1</sup>; T.F. Pineiz<sup>2</sup>; L.V.A. Scalvi<sup>1\*</sup>, M. J Saeki<sup>3</sup>, M.A. L. Pinheiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UNESP, Faculdade de Ciências, Departamento de Física, 17033-360, Bauru, SP

<sup>2</sup> UNESP, Faculdade de Ciências, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, 17.033-360, Bauru, SP

<sup>3</sup> UNESP, Instituto de Biociências, Departamento de Química e Bioquímica, Botucatu, SP

Recebido: 22 de julho, 2008; Revisado: 25 de setembro, 2008

Palavras-chave: dióxido de estanho, terras-raras, condutividade, sol-gel

## RESUMO

*Dopagem com terras-raras em filmes finos de  $SnO_2$  tem grande interesse na confecção de dispositivos para comunicação óptica. Nesse trabalho, esta matriz é dopada com o íon trivalente  $Ce^{3+}$  e as características do comportamento elétrico, opticamente excitado, são investigadas. O efeito global desta dopagem é a alta compensação de cargas na matriz, que é naturalmente do tipo n, a diminuição da cristalinidade com aumento da concentração de dopante, e cristallitos menores. Estes efeitos levam à diminuição da condutividade elétrica do material com o aumento da dopagem com  $Ce^{3+}$ . Defeitos com energia de ionização abaixo do bandgap de  $SnO_2$  são investigados numa faixa conveniente de temperatura (200-300K) e a modelagem da captura de elétrons foto-excitados fornece a energia de captura para os defeitos dominantes (43,8meV). A dopagem também influi no comportamento dos contatos de Sn, já que o caráter aceitador do dopante nas proximidades da interface metal-semicondutor induz um comportamento retificador, acentuado pelo abaixamento da temperatura.*

## ABSTRACT

*Rare-earth doping of  $SnO_2$  thin films presents high interest for optical communication devices. In this work, this matrix is doped with the trivalent ion  $Ce^{3+}$ , and the characteristics of the photoinduced electrical behavior is investigated. The general effects of this doping are: 1) the high charge compensation in the matrix, which is naturally of n-type, 2) the crystallinity decrease with doping concentration increase, 3) smaller crystallites. These combined effects lead to a decrease of the electrical conductivity with the increase of  $Ce^{3+}$  doping. Defects with ionization energy below the  $SnO_2$  bandgap are investigated in a convenient temperature range (200-300K) and the modeling for the electron trapping yields the capture energy for the dominant defect level (43.8meV). Doping also influences the Sn contacts behavior, because the acceptor-like nature of the doping impurities located close to the metal-semiconductor interface induces a rectifying behavior, intensified by temperature decrease.*

## 1. INTRODUÇÃO

Dióxido de estanho ( $SnO_2$ ) vem tendo ampla utilização em dispositivos sensores de gás[1], conversores fototérmicos de energia solar[2], dispositivos opto-eletrônicos[3], entre outros. Quando na forma não dopada,  $SnO_2$  comporta-se como um semicondutor do tipo-n devido à formação de vacâncias de oxigênio e a presença de átomos de estanho intersticiais em seu processamento [4], que agem como doadores de elétrons. Possui um intervalo entre banda de valência e condução (*bandgap*) da ordem de 3,6 eV[5], o que pode ser considerado largo. Filmes finos de  $SnO_2$  são caracterizados por boa condutividade elétrica, alta refletividade no infravermelho e transparência de cerca de 90% no visível[6]. Essas propriedades tornam os filmes finos de  $SnO_2$  altamente atrai para a confecção de dispositivos à base de semicondutores transparentes.

A natureza aceitadora proveniente da dopagem com íons terras-raras trivalentes gera um alto grau de compensação de carga no material, formando um semicondutor compensado[7,8] levando a um grande aumento na resistividade do material. A introdução de terras-raras também inibe o crescimento dos cristallitos, resultando em cristallitos nanoscópicos (de 5 a 10nm)[9], formando um material com um enorme número de cristallitos, grãos e barreiras de potencial intergranulares que diminuem a mobilidade eletrônica. Assim, o espalhamento no contorno de grão é considerado o mecanismo dominante de condução elétrica em  $SnO_2$  [7,10].

A combinação de íons terras-raras com semicondutores de *bandgap* largo traz um grande benefício às tecnologias de comunicação óptica, desde que efeitos devido ao impedimento térmico (*quenching*) da luminescência são reduzidos[11], o que permite emissão mesmo à temperatura ambiente. Em outras palavras, aliando as propriedades luminescentes dos lantanídeos com materiais semicondutores de *bandgap* largo é possível obter emissões com alta eficiência quântica nas proximidades da temperatura ambiente [12].

O íon  $Ce^{3+}$  possui transições de interesse na faixa 400-500nm (azul). Geralmente os íons terras-raras exibem linhas de emissão  $4f \rightarrow 4f$ , entretanto o  $Ce^{3+}$ , que é um elemento opticamente ativo, possui configuração eletrônica no estado fundamental  $4f^1$  e no estado excitado  $5d^1$  [13,14]. A absorção óptica e as transições luminescentes entre esses estados

\* scalvi@fc.unesp.br

são permitidas devido a transições de dipolo-elétrico, resultando em uma larga absorção na região UV e em um tempo de vida curto da luminescência. Essa transição desempenha um importante papel no desenvolvimento de materiais luminescentes.

Com o objetivo de se estudar o comportamento elétrico fotoinduzido de filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com Ce<sup>3+</sup>, e da investigação dos níveis de energia internos ao *bandgap*, apresentamos nesse trabalho resultados de fotoexcitação e decaimento da corrente e resistividade do material. Visando também avaliar a eficiência dos contatos de Sn utilizados, esses eletrodos são caracterizados com relação ao comportamento em função da temperatura. Espera-se que a compreensão desses fenômenos seja um grande conhecimento no sentido de se entender e projetar novos dispositivos eletroluminescentes à base de SnO<sub>2</sub>.

### 1.1 MODELO DE CAPTURA DE ELÉTRONS FOTO-EXCITADOS

O modelo de captura de elétrons pelos defeitos dominantes, quando os filmes são apropriadamente excitados, que é aplicado neste trabalho, foi desenvolvido recentemente [15] e foi utilizado anteriormente com sucesso para filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com Er<sup>3+</sup> [15,16]. Quando o filme fino de SnO<sub>2</sub> dopado com Er<sup>3+</sup> é iluminado a temperaturas abaixo da ambiente, há um grande aumento em sua condutividade. Se a fonte de luz é removida, é observado um decaimento dessa condutividade em função do tempo [8,15]. O decaimento dos elétrons fotoinduzidos da banda de condução ao nível de defeito é dado por uma equação diferencial simples [17], que leva em conta o tipo de defeito, que podem ser vacâncias de oxigênio ou centros gerados pelos terras-raras, porém com tempos diferentes de captura. Este modelo considera que os defeitos têm ionização simples, então a concentração de defeitos ( $N_{Def}$ ) está relacionada a concentração de elétrons livres ( $n$ ) pela relação  $N_{Def}^0 \rightarrow e^- + N_{Def}^+ + N_{def}^+ = n$ , onde é considerado que o tempo de decaimento é longo o suficiente para desprezar a recombinação elétron-buraco, já que a excitação naquele caso [15,16] foi feita pelo quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (266nm), que portanto, possui energia acima do *bandgap* do SnO<sub>2</sub>. No presente trabalho, esta consideração é desnecessária, pois a excitação realizada evita a geração de pares elétron-buraco. Foi considerado que a mobilidade é dominada pelo espalhamento no contorno de grão e que o espalhamento por fônons e impurezas ionizadas é secundário. Levando em conta todas estas considerações, obtém-se:

$$R(t) = \frac{T^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right) \left[ 1 + K_1 \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{cap}}{kT}\right) t \right]}{K_2} \quad (1)$$

onde:  $K_1$  e  $K_2$  são constantes,  $\phi$  é a barreira de potencial do contorno de grão,  $E_{cap}$  é a altura da barreira de potencial para captura pelos defeitos dominantes no intervalo de tempo considerado.

Assim,  $R(t)$  deve ser linear em função do tempo para uma temperatura fixa. Calculando a primeira derivada e chamando-a de “slope” (inclinação), obtém-se:

$$\frac{dR}{dt} = slope = K_f \cdot T \cdot \exp\left[-\frac{E_{cap} - \phi}{kT}\right] \quad (2)$$

onde  $K_f$  é também uma constante.

Dividindo ambos os lados da equação (2) por  $T$  e aplicando a função  $\ln$ , chega-se a equação de uma reta:

$$\ln\left(\frac{slope}{T}\right) = \ln K_f - \frac{E_{cap} - \phi}{kT} \quad (3)$$

Desta forma, um gráfico de  $\ln(slope/T)$  em função de  $1/T$  dá a quantidade  $(E_{cap} - \phi)$  diretamente da inclinação da curva. É importante ressaltar que este modelo de captura de elétrons fotoexcitados implica na existência de algum tipo de relaxação da rede, que se traduz na magnitude da barreira de captura ( $E_{cap}$ ).

## 2. EXPERIMENTAL

Os filmes finos foram produzidos a partir de suspensão coloidal via processo sol-gel. Partiu-se do precursor Tetracloreto de Estanho Penta-Hidratado (SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) em solução aquosa 0,5 mol.l<sup>-1</sup>, adicionando-se a quantidade necessária de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para obter-se uma concentração final de 0,1 e 1% em mol do dopante em relação ao SnO<sub>2</sub>. O composto foi agitado, dentro de um béquer contendo uma barra magnética, e em seguida, foi adicionado NH<sub>4</sub>OH (concentrado) até elevar o pH a 11. Obteve-se então, um precipitado que foi submetido à diálise contra água destilada por aproximadamente 10 dias, dentro de membranas permeáveis (saquinhos de diálise), para eliminação de íons de Cl<sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. A suspensão coloidal resultante foi então aquecida a uma temperatura de 100°C, até atingir 25% do volume inicial da suspensão. Ao final do processo, a suspensão apresentou um aspecto semitransparente. Depositou-se essa suspensão em substratos de lâminas de vidro borossilicato com espessura de aproximadamente 1,0 mm. Este tipo de vidro confere boa aderência ao filme, conforme tem sido verificado por análises de microscopia eletrônica de varredura [18], além de resistir bem a temperaturas necessárias ao tratamento térmico do filme [19], conforme descrito abaixo. A eliminação de possíveis impurezas incrustadas na superfície do substrato foi feita previamente, mantendo-se o substrato em solução detergente 10% (EXTRAM MA 02 NEUTRO da MERCK) por 24 horas, e depois lavando com água destilada.

Os filmes finos foram depositados através da técnica de molhamento (*dip-coating*) sobre substratos de vidro a uma velocidade de imersão/emersão de 10 cm/min. Após esta fase, as amostras foram gelificadas em ar por 20 minutos e depois tratadas em um forno EDGCON 3P a 400°C por 10 minutos. Repetiu-se, então, este processo por 10 vezes. Após atingir as 10 camadas, a amostra foi submetida a um trata-

mento térmico final de  $550^\circ C$  por 1 hora. Com este tratamento garante-se que todas as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície e contornos de grão, são eliminadas [20], melhorando a condutividade elétrica do filme.

Os contatos elétricos das amostras foram evaporados em uma evaporadora Edwards Auto 500, em que o metal Sn foi resistivamente evaporado em um vácuo da ordem de  $10^{-5}$  torr, conforme mostra a figura 1. Com a utilização de uma "máscara de sombra" padronizaram-se os contatos em um formato retangular, dispostos paralelamente na superfície do filme e com a mesma distância entre os contatos. Por fim, a amostra foi submetida a um tratamento térmico de  $150^\circ C$  por 30 minutos, com a finalidade de promover-se a difusão do estanho na matriz. Uma visão lateral da amostra, mostrando o filme e os contatos depositados e tratados termicamente, pode ser vista na figura 2.

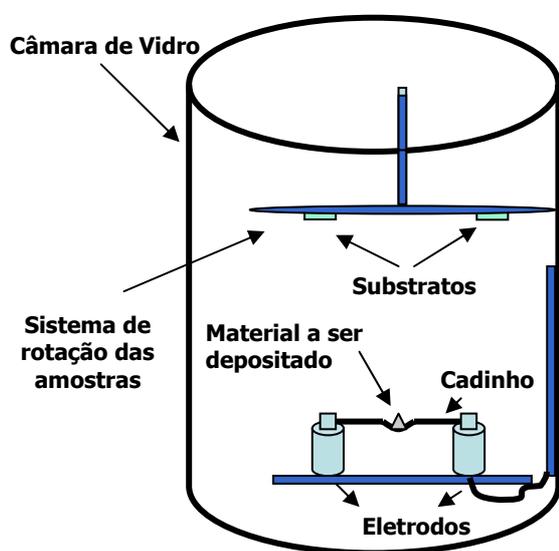


Figura 1 - Diagrama esquemático do sistema de evaporação resistiva

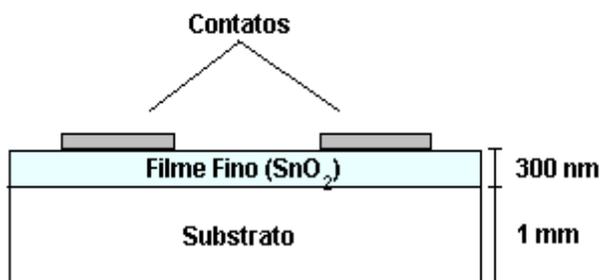


Figura 2 - Visão lateral da amostra, mostrando o filme de  $SnO_2$ , com espessura avaliada por MEV, e o contato de Sn.

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo AFC-7, utilizando o método do ângulo rasante. O próprio substrato contendo o filme foi colocado no suporte do equipamento. Para a reali-

zação das medidas foi utilizada uma fonte de Cu ( $K_\alpha$ ) com tensão de operação de 40 KV para uma corrente de 20 mA. O intervalo de medida foi de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  com uma velocidade de varredura de  $1^\circ/min$  e um passo de  $0,02^\circ$ .

As propriedades de condução elétrica dos filmes finos 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 sob vácuo (pressão da ordem de  $10^{-5}$  torr), utilizando um criostato da Janis Research com circuito fechado de gás He que permite variar a temperatura entre 10 até 450 K, ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics com precisão de 0,05 graus. A leitura do sinal elétrico foi feita com o auxílio de um eletrômetro Keithley modelo 617. Nos casos onde a medida foi realizada com incidência de luz, foi usada uma lâmpada de tungstênio-halogeneto alcalino, da marca Oriel, modelo 68942 que possui uma potência máxima de 250W. A radiação da lâmpada atravessa um filtro de interferência de comprimento de onda 513nm, com 9nm de largura a meia altura do pico de intensidade

### 3. RESULTADOS

Resultados da caracterização estrutural feita nas amostras de  $SnO_2$  dopadas com  $0,1\%Ce^{3+}$  e  $1\%Ce^{3+}$  através da difração de Raios-X para filmes finos, são apresentados na figura 3.

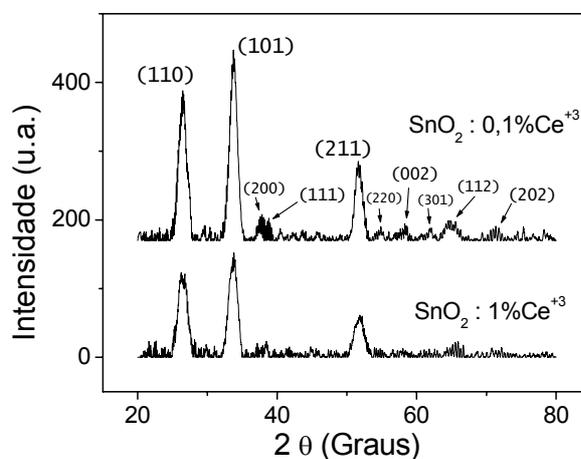


Figura 3 - DRX das amostras em filmes finos de  $SnO_2$  dopados com 0,1 e 1at% de  $Ce^{3+}$ .

Comparando os difratogramas da figura 3 com o padrão (JCPDF, 41-1445), verificamos que em ambos os casos os filmes apresentam estrutura do tipo rutilo e fase cassiterita [21]. Picos característicos de impurezas não são observados. Os difratogramas da figura 3 apresentam maior intensidade nos picos referentes ao filme dopado com  $0,1\%$  de  $Ce^{3+}$ , o que pode ser justificado pela menor interferência do dopante no arranjo da matriz. O aumento da proporção de dopante, além do limite de saturação, para a matriz  $SnO_2$ , inibe o crescimento dos cristalitos [7], ocasionando um número maior de cristalitos, de dimensões nanoscópicas (de 3 a

10nm). O limite de saturação de terras-raras está relacionado às dimensões do íon terra-rara que entra em substituição a  $\text{Sn}^{4+}$ . Ainda que dados de solubilidade de  $\text{Ce}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$  não sejam conhecidos, sabe-se que para o  $\text{Eu}^{3+}$ , este limite é da ordem de 0,05–0,06 at.% [22]. O raio iônico é 0,69 Å para  $\text{Sn}^{4+}$  e 0,947 Å para  $\text{Eu}^{3+}$  [23]. Como o raio iônico do  $\text{Ce}^{3+}$  é 1,01 Å, espera-se uma solubilidade ainda menor para Ce em  $\text{SnO}_2$ . Assim, o aumento da dopagem com  $\text{Ce}^{3+}$  pra as curvas apresentadas na figura 3 claramente leva a cristaltos menores e portanto, à pior definição no difratograma. Com isso ocorre a segregação de íons para o contorno de grão, o que aumenta a resistividade do filme.

Gráficos de resistividade em função de temperatura para  $\text{SnO}_2$  dopado com 0,1% e 1,0% de  $\text{Ce}^{3+}$  no escuro e após a fotoexcitação dos níveis de energia abaixo do *bandgap*, são apresentados na figura 4. A excitação é feita com uma fonte de tungstênio-halogeneto, conforme descrito na seção anterior. Observa-se que a resistividade para as amostras dopadas com 1,0% de  $\text{Ce}^{3+}$  é muito maior do que nos filmes dopados com 0,1%. Tal fato está em acordo com os resultados obtidos através da técnica de difração de Raios-X, pois diminuição do tamanho do cristalito implica em um maior número de barreiras de potencial no contorno de grão (Schottky), que é o mecanismo mais relevante para a mobilidade eletrônica do filme. Além disso, deve-se considerar que como o limite de solubilidade das amostras dopadas com 1,0% de  $\text{Ce}^{3+}$  foi largamente ultrapassado, e a segregação de íons para o contorno de grão também contribui para a diminuição da mobilidade eletrônica do filme. No entanto, o fator mais relevante para a diminuição da condutividade no material com maior porcentagem de dopante é a compensação de portadores de carga. O íon  $\text{Ce}^{3+}$  entra na rede substituindo o  $\text{Sn}^{4+}$ , e age como aceitador na matriz que é naturalmente um semiconductor do tipo-n. [4] Com o aumento da concentração de dopante incorporado diminui-se a quantidade de elétrons livres, aumentando da resistividade.

As curvas sob incidência de luz da figura 4 foram obtidas através da iluminação por 5 minutos, com posterior subida da temperatura, quando a amostra é mantida no escuro. Com a incidência de luz através do filtro de interferência espera-se limitar a energia da luz que chega à amostra, já que para o comprimento de onda de 513nm a energia é de aproximadamente 2,4 eV, enquanto a energia do *bandgap* está em torno de 3,6 eV, ou seja, para conseguir excitar pares elétron-buraco, o comprimento de onda da radiação deve ser inferior a aproximadamente 350nm. Com isso podemos afirmar que não há formação de pares elétron-buraco, ou seja, a diminuição da resistividade observada na figura 4 é causada pela excitação de centros de defeitos internos ao *bandgap* do material. Deve-se também mencionar que este tipo de excitação óptica garante que os efeitos são todos advindos do filme, não sendo observado nenhum efeito do substrato de vidro, pois a borda fundamental de absorção do vidro tem comprimento de onda ligeiramente menor que a de  $\text{SnO}_2$ . Além disso, diversos resultados anteriores [7,8,16] confirmam a excitação do filme e não a do substrato. Esse resultado torna evidente que os níveis de defeitos com ener-

gia de ionização menor que a energia do *gap* tem um papel fundamental na excitação e captura de portadores de carga.

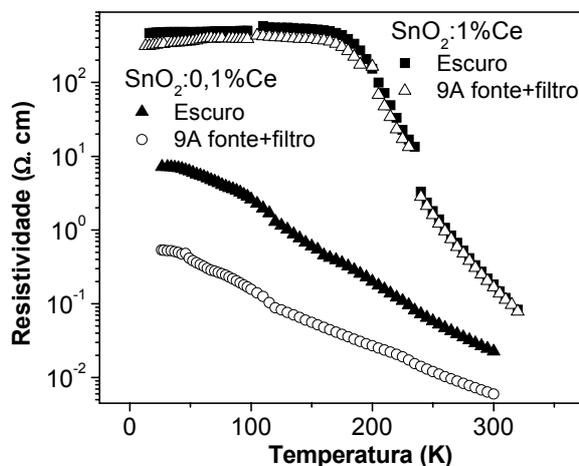


Figura 4 - Resistividade em função da temperatura em filmes finos dopados com 0,1% e 1,0% de  $\text{Ce}^{3+}$ .

A figura 4 mostra uma característica importante desses filmes, ou seja, a incidência de luz à baixa temperatura tem efeitos diferentes, dependendo da concentração de dopante. Para a amostra com maior dopagem, a resistência do filme é rapidamente recuperada após a incidência de luz, ao passo que para a dopagem menor este efeito é permanente, não sendo destruído com o aumento da temperatura. A resistência original da amostra só é recuperada após alguns dias, com a amostra sendo mantida em vácuo.

Os gráficos de Arrhenius, apresentados na figura 5, foram obtidos da curva de resistência em função da temperatura, sem incidência de luz. Estes gráficos permitem calcular a energia de ativação do nível mais profundo de defeitos das amostras dopadas com  $\text{Ce}^{3+}$ . Na amostra dopada com 0,1% de Ce, o valor obtido para a energia de ativação foi de 117 meV, enquanto que na amostra em que foi inserido 1,0% de Ce (detalhe da figura 5) o valor da energia de ativação é de 340 meV. O valor de  $E_a$  para o  $\text{SnO}_2$  puro é de 144 meV[16], coincidente com um nível de ionização de vacâncias de oxigênio. É importante ressaltar que medidas de resistência em função da temperatura feitas posteriormente com o filme dopado com 0,1% de Ce, levaram a valores mais altos da energia de ativação, sendo o valor médio dessas medidas, da ordem de 160meV. Aparentemente a introdução do dopante cria um nível profundo e o aumento da concentração de Ce na matriz, para além do limite de saturação, torna este nível dominante cada vez mais profundo.

Na figura 6 é apresentado o gráfico da variação da resistência entre as medidas feitas incidindo-se luz e no escuro para a amostra de  $\text{SnO}_2: 1,0\text{at}\% \text{Ce}^{3+}$ . Estas curvas são normalizadas pela resistência medida no escuro e são graficadas em função da temperatura. Dois procedimentos são usados: 1) iluminação por 5 minutos na temperatura mais baixa com subida da temperatura no escuro. 2) incidência permanente de luz, durante todo o processo de subida da temperatura e medida de resistência.

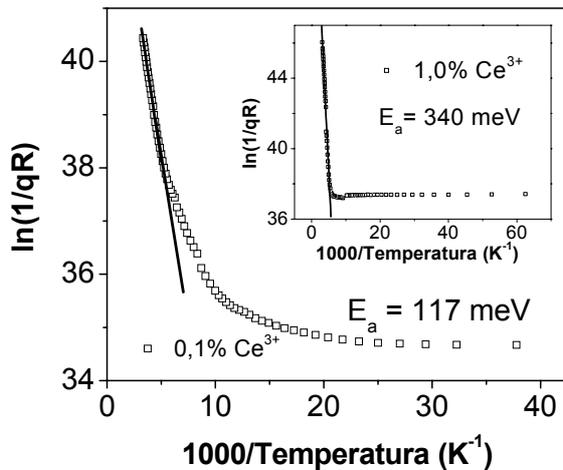


Figura 5 - gráfico de Arrhenius para filme dopado com 0,1% de  $Ce^{3+}$ . Detalhe gráfico de Arrhenius para filme dopado com 1,0% de  $Ce^{3+}$ .

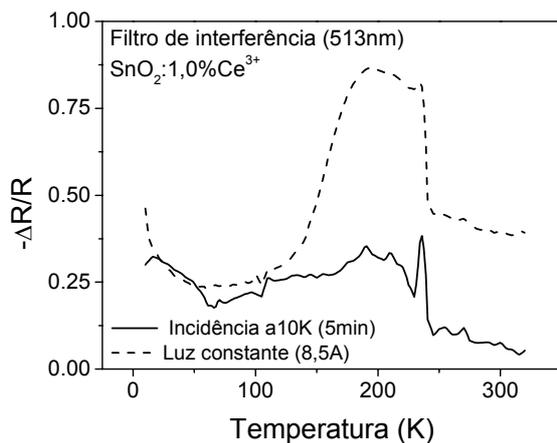


Figura 6 - Variação da resistência do filme fotoexcitado dividida pela resistência no escuro.

A análise das curvas de  $-\Delta R/R$  em função da temperatura para  $SnO_2:1\%Ce^{3+}$ , figura 6, permite verificar que onde a incidência é permanente, curva pontilhada, um aumento significativo da variação da resistência entre 150 e 250 K, o que indica que a fotoexcitação surtiu mais efeito nessa faixa de temperatura quando comparada a medida em que a incidência foi realizada antes do aumento da temperatura, curva cheia. Conclui-se desta figura, que o intervalo de temperatura em que podemos obter melhores resultados, quando as medidas envolverem fotoexcitação deste filme, está entre 150 e 250 K.

A figura 8 apresenta gráficos de decaimento da corrente fotoexcitada, medida na amostra de  $SnO_2:0,1at\%Ce^{3+}$  em diferentes temperaturas. Ainda que o experimento da análise de excitação diferencial ( $-\Delta R/R$ ) tenha sido feito para o filme dopado com 1% de  $Ce^{3+}$ , a amostra que forneceu melhores resultados nas medidas de decaimento da condutividade fo-

toexcitada foi a amostra com 0,1% de  $Ce^{3+}$ . Conforme pode ser visto na figura 7, o intervalo de temperatura medido foi um pouco acima daquele que foi definido para a amostra com concentração superior de  $Ce^{3+}$ , dado na figura 6. Apesar da menor taxa de dopagem e o menor valor da energia de ativação obtida para 0,1%Ce, esta faixa de temperatura foi a que forneceu os melhores resultados nas curvas de decaimento da condutividade, ainda que se esperasse a excitação fosse mais eficiente em temperatura mais baixa, quanto comparada à amostra mais dopada. A excitação foi feita com o mesmo sistema, ou seja, uma lâmpada de tungstênio-halogeneto, através de um filtro de interferência de 513nm, o que significa uma energia de ionização de 2,4eV. O tempo de excitação foi de 15 minutos com corrente de 10,5 A no filamento de tungstênio. Este decaimento indica que a taxa de captura de portadores pelos níveis de defeitos internos ao *bandgap* aumenta proporcionalmente ao valor da temperatura, ou seja, o decaimento é maior em temperaturas mais altas. Esse padrão é observado para defeitos que possuem seção transversal de captura termicamente ativada.

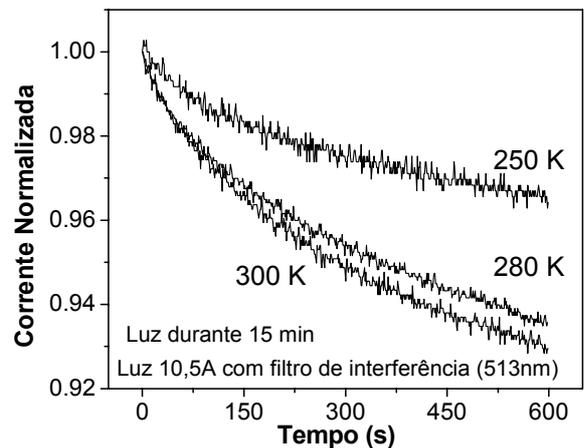


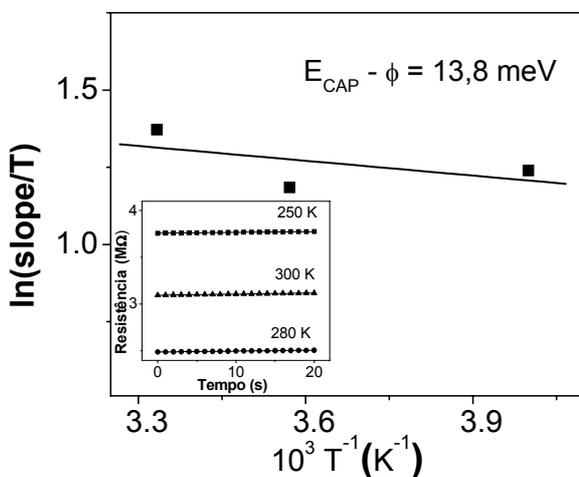
Figura 7 - Corrente normalizada em função do tempo com fotoexcitação de 2,4eV.

Os gráficos de  $\ln(\text{slope}/T)$  em função de  $T^{-1}$ , de acordo com o modelo apresentado na seção 1.1 é mostrado na figura 8, em que a fotoexcitação foi feita com o sistema lâmpada de W-halogeneto mais o filtro de interferência. A Resistência, obtida através da medida de corrente para potencial aplicado de 30 V, em função do tempo (20 primeiros segundos) depois de excitação com 513 nm é mostrado no detalhe da figura 8. Essas curvas são usadas para a montagem da figura 8 principal.

Anteriormente, a quantidade  $(E_{cap} - \phi)$  foi avaliada para filmes finos de  $SnO_2$  dopados com os íons terras-raras  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ . No entanto, em ambos os casos, a excitação do filme foi feita com o quarto harmônico de um laser de ND:YAG, ou seja, com comprimento de onda de 266nm, que possui energia superior ao *bandgap* de  $SnO_2$ . Assim, além dos defeitos de energias internas ao *gap*, ocorre também a excitação de pares elétron-buraco. Para o primeiro dopante esses resultados foram publicados recentemente [15,16], entretanto para  $SnO_2$  dopado com íon  $Eu^{3+}$  ainda são inéditos. Em

ambos os casos foi medido o decaimento da corrente fotoexcitada para diferentes concentrações de dopagem, os valores encontrados de  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  para  $\text{SnO}_2:0,1\text{at}\%\text{Er}$  e  $\text{SnO}_2:0,1\text{at}\%\text{Eu}$  foram de 70meV e 113meV, respectivamente. Se for usado o valor de 30 meV [10] para  $\phi$ , os valores de  $E_{\text{cap}}$  são 100meV e 143meV, respectivamente.

No caso de  $\text{SnO}_2:0,1\text{at}\%\text{Ce}$ , com excitação com a lâmpada W-halogênio. O valor obtido para  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  foi de 13,8meV. Esperávamos realmente um valor menor que os valores acima citados (70meV e 113 meV) para a quantidade  $(E_{\text{cap}} - \phi)$ , pois neste caso, os centros de carga excitados são prioritariamente de energia interna ao “bandgap” do  $\text{SnO}_2$ , devido a energia de excitação ser bem inferior ao valor de bandgap. Se for usado o valor de 30 meV [10] para  $\phi$ , o valor de  $E_{\text{cap}}$  obtido é de 43,8meV.

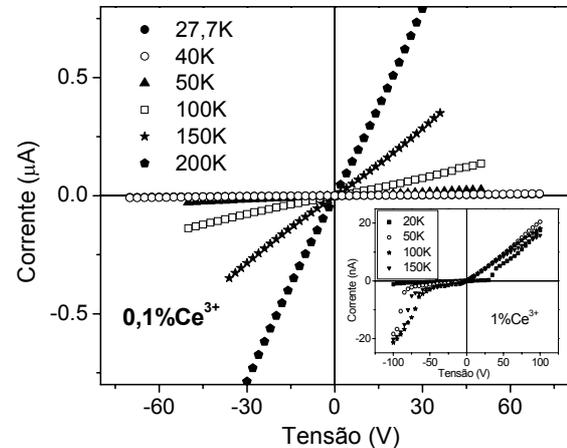


**Figura 8 -  $\ln(\text{Slope}/T)$  em função de  $T^{-1}$  de amostra dopada com 0,1% Ce, excitada com lâmpada de halogênio-tungstênio e filtro de interferência (513nm). Detalhe: Resistência em função do tempo.**

Medidas de corrente em função da tensão para ambas as dopagens de  $\text{Ce}^{3+}$  utilizadas neste trabalho, são mostradas na figura 9.

Pode-se verificar na figura 9, que para a dopagem com 0,1%Ce o comportamento da curva é linear para praticamente todas as temperaturas, havendo um pequeno desvio na linearidade abaixo de 50K (não visível na figura), indicando um pequeno comportamento retificador. A função trabalho do Sn ( $\Phi_{\text{Sn}}$ ) é 4,42 eV e a função trabalho do  $\text{SnO}_2$  ( $\Phi_{\text{SnO}_2}$ ) é 4,3 eV [24], assim a junção entre os dois materiais gera um contato com características retificadoras, pois  $\Phi_{\text{Sn}}$  é maior que  $\Phi_{\text{SnO}_2}$ . Entretanto, o tratamento térmico realizado nessa amostra promoveu a difusão do Sn na matriz, e este age como doador, o que ocasiona o surgimento de uma camada fina de portadores de carga negativos, adjacente à interface metal-semicondutor, que causa a diminuição da largura da barreira de potencial. Então o mecanismo dominante de condução através da junção metal-semicondutor passa a ser o tunelamento [25]. Com a diminuição da temperatura, ocorre a captura dos elétrons pelos doadores, com isso há o alargamento da barreira de potencial, o que dificulta o tunc-

lamenteo através da mesma. Isso se reflete no comportamento do contato que volta a ser retificador para baixa temperatura.



**Figura 9 -  $I \times V$  da amostra dopada com 0,1% de  $\text{Ce}^{3+}$ . Detalhe:  $I \times V$  da amostra dopada com 1,0% de  $\text{Ce}^{3+}$ .**

Para o filme dopado com 1,0% de  $\text{Ce}^{3+}$ , o comportamento da relação  $I \times V$  é mostrado no detalhe da figura 9. Essas curvas indicam características retificadoras em todas as temperaturas. Nessa amostra também ocorre a difusão do Sn após o tratamento térmico, porém, o excesso de portadores de carga negativa é compensado pela alta dopagem com  $\text{Ce}^{3+}$  que é aceitador, o que gera um efeito contrário à da difusão de Sn, ou seja, um alargamento da região de depleção. Então, a diminuição da largura da barreira de potencial não é significativa, não favorecendo o tunelamento através da junção. Na inviabilidade do tunelamento, e como  $\Phi_{\text{Sn}}$  é maior que  $\Phi_{\text{SnO}_2}$ , o principal mecanismo de transporte passa a ser a emissão termiônica [26].

De qualquer modo o dispositivo empregado para estas medidas, figura 2, envolve dois contatos Schottky colocados costa-a-costa, ou seja, metal-semicondutor-metal. Portanto, ainda que o comportamento esperado para uma junção Schottky seja semelhante a uma junção p-n [27], no caso de dois diodos colocados costa-a-costa, a curva deveria resultar simétrica, pois sempre uma das junções estaria sob polarização direta, ao passo que a outra estaria polarizada reversamente. A baixa simetria observada para as curvas no detalhe da figura 9 está relacionada a não homogeneidade na difusão dos contatos de Sn, e não a uma possível proximidade da tensão de ruptura.

#### 4. CONCLUSÃO

Dopagem com  $\text{Ce}^{+3}$  em filmes finos de  $\text{SnO}_2$  leva à compensação da cargas na matriz, já que o dopante tem características de aceitador e a matriz é naturalmente do tipo n. Essa incorporação também leva à pior cristalinidade e a cristallitos

menores. O efeito global é a diminuição da condutividade elétrica do material com o aumento da dopagem com Ce<sup>3+</sup>. Defeitos com energia de ionização abaixo do bandgap de SnO<sub>2</sub> podem ser excitados numa faixa conveniente de temperatura e a captura de elétrons foto-excitados pode ser modelada, fornecendo o valor de  $(E_{\text{cap}} - \Phi)$ . Assim a energia de captura para o defeito pode ser obtida, desde que a barreira de potencial no contorno de grão seja conhecida. Para os defeitos excitados neste trabalho, o valor de  $(E_{\text{cap}} - \Phi)$  obtido foi de 13,8meV. Este resultado está em bom acordo com valores obtidos anteriormente com excitação de alta energia (4,65 eV) em amostras com 0,1% de Eu<sup>+3</sup> e Er<sup>+3</sup>, cuja excitação acima do bandgap leva a valores maiores de  $(E_{\text{cap}} - \Phi)$ . A dopagem também influi no comportamento dos contatos de Sn, já que o caráter aceitador do dopante nas proximidades da interface metal-semicondutor induz um comportamento retificador, acentuado pelo abaixamento da temperatura.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro e ao Dr. Evandro Augusto de Moraes pelas sugestões e ajuda com os equipamentos.

## REFERÊNCIAS

- ADAMOWICZ, B.; IZYDORCZYK, W.; IZYDORCZYK, J.; KLIMASEK, A.; JAKUBIK, W.; ZYWICKI, J., *Vacuum* 82 (2008) 966.
- CACHET, H.; BRUNEAUX, J.; FOLCHER G.; LÉVY-CLÉMENT, C.; VARD, C.; NEUMANN-SPALLAER M., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 46 (1997) 101.
- TERRIER, C.; CHATELON, J.P.; ROGER, J.A., *Thin Solid Films* 295 (1997) 95.
- RAI, R.; SENGUTTUVAN, T.D; LAKSHMIKUMAR, S.T., *Computational Materials Science* 37 (2006) 15.
- FU, X.; ZHANG, H.; NIU, S.; XIN, Q., *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 603.
- RAY, S.C.; KARANJAI, M.K.; DASGUPTA, D, *Surface & Coatings Technology* 102 (1998) 73.
- MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A; RIBEIRO, S.J.L.; GERALDO, V., *Physica Status Solidi A-Applied Research* 202 (2005) 301.
- MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A; GERALDO, V.; SCALVI, R.M.F; RIBEIRO, S.J.L.; SANTILLI C.V.; PULCINELLI S.H., *Journal of European Ceramic Society* 24 (2004) 1857.
- GERALDO, V.; BRIOIS, V.; SCALVI, L.V.A.; SANTILLI C.V., *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4265.
- SHANTHI, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A.; CHOPRA, K.L., *Journal of Applied Physics* 51 (1980) 6243
- ISHII, M.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T., *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 3823.
- MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A.; TABATA, A. OLIVEIRA, J.B.B.; RIBEITO, S.J.L., *Journal of Materials Science* 43 (2008) 345.
- ANNAPURNA, K.; DWIVEDE, R.N.; KUNDU, P.; BUDDHUDU, *Materials Letters* 58 (2004) 787.
- DOREMBOS, P., *Physical Review B* 64 (2001) 125117.
- MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A., *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2216.
- MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A. *Journal of European Ceramic Society* 27 (2007) 3803.
- DOBSON, T.W.; SCALVI, L.V.A.; WAGER, J.F., *Journal of Applied Physics* 68 (1990) 601.
- GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; MORAIS, E.A.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H., *Materials Research* 6 (2003) 451.
- GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; LISBOA-FILHO, P.N.; SANTOS, C.M., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1410.
- YAMAZOE, N.; FUCHIGAMI, J.; KISHIKAWA, M., *Surface Science* 86 (1979) 335.
- BATZILL, M.; DIEBOLD, U., *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47.
- MATSUOKA, T.; TOHDA, T.; NITTA, T., *Journal of the Electrochemistry Society* 130 (1983) 417.
- SHANNON, R.D., *Acta Crystallographica - Section A: Foundations of Crystallography* 32 (1976) 751.
- XIE, W.; ZHANG, L.; LIU, S., *Semiconductor Science and Technology* 19 (2004) 380.
- SCALVI, L.V.A.; DEGANI, M.H., *Philosophical Magazine B* 68 (1993) 727.
- RHODERICK E.H.; WILLIAMS, R.H., *Metal-Semiconductor Contacts*, 2<sup>nd</sup>. ed., Clarendon Press, Oxford, 1988.
- SZE S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley, New York, 1985.