

CARACTERIZAÇÃO DE CONTATOS METÁLICOS EM FILMES FINOS DE $\text{SnO}_2\text{:Er}$ OBTIDOS DE SOLUÇÕES PRECURSORAS VISCOSAS

L.P. Ravaro^{a,b}, J.L.B. Maciel Jr^{a,b}, E.A. de Moraes^{a,c}, L.V.A. Scalvi^{a,*}

^a Dep. Física – FC UNESP, C.P. 473, 17033-360 Bauru SP

^b Dep. Química – FC UNESP, C.P. 473, 17033-360 Bauru SP

^c Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - UNESP

Recebido: 26 de Julho, 2005; Revisado: 20 de Maio, 2006

Palavras-chaves: dióxido de estanho, eletrodos, érbio, sol-gel

RESUMO

São depositados filmes finos de SnO_2 dopados com Er pela técnica de molhamento via sol-gel. Sobre os filmes resultantes são depositados eletrodos de dois tipos de metais diferentes: Sn e In, os quais são comparados com relação às características corrente-voltagem e possíveis desvios do comportamento ôhmico. Caracterização estrutural destes contatos revela a possibilidade de oxidação do contato de Sn durante o tratamento térmico, o que não ocorre com o In. No entanto, evitando-se a oxidação do Sn, este tipo de metal tem eficiência superior ao In para trabalhos sob vácuo, à temperatura ambiente. Dependendo da concentração de Er e da magnitude do potencial aplicado, a curva corrente-voltagem de filmes metalizados com ambos os metais pode ser linear ou não-linear. Desvios do comportamento ôhmico ocorrem devido à influência dos centros de captura de carga de Er^{3+} , que é aceitador na matriz de SnO_2 .

ABSTRACT

Er-doped SnO_2 thin films have been deposited by dip-coating sol-gel technique. Two different kind of metals are used as electrodes on these films: Sn and In, which are compared concerning current-voltage characteristics and possible deviation from ohmic behavior. Structural characterization of these contacts reveals the possibility of oxidation of Sn electrode during thermal annealing, that does not occur with the In electrode. However, avoiding the oxidation, the Sn contact has superior performance compared to In under vacuum, at room temperature. Depending on Er concentration and magnitude of applied potential, current-voltage curve of samples metalized with both metals may be linear or non-linear. Deviations from ohmic behavior take place due to the influence of charge trapping centers of Er^{3+} , which is an acceptor in the SnO_2 matrix.

Filmes semicondutores óxidos em geral têm sido amplamente usados como sensores de gás e dispositivos optoeletrônicos [1-3]. Por outro lado, alguns íons terras-raras exibem transições luminescentes nos mais diversos tipos de matrizes. O Er é um exemplo atraente desse efeito pois possui uma transição radiativa em $1,54\mu\text{m}$, que é coincidente com o mínimo de absorção de fibras ópticas à base de sílica [4,5]. Assim a combinação das propriedades luminescentes do Er com a alta transparência do SnO_2 , que atinge cerca de 90% no ultravioleta-visível [6], sugere a potencial aplicação em dispositivos de comunicação via fibra óptica. De modo geral, nossa investigação busca a compreensão dos fenômenos de transporte de carga visando a aplicação deste material para a confecção de dispositivos eletroluminescentes. Assim um conhecimento dos mecanismos relevantes à condutividade elétrica é fundamental para se atingir este objetivo. Particularmente nesse trabalho, a preocupação está relacionada à confecção de contatos elétricos nesse material, que é um aspecto importante visando a compreensão do transporte elétrico em dispositivos eletro-óticos, incluindo os eletroluminescentes. Visando melhorar a qualidade do transporte elétrico em filmes finos de SnO_2 , propusemos recentemente [7] um procedimento de aumentar a viscosidade da solução precursora, o qual resulta em filmes de melhor qualidade óptica e elétrica devido à necessidade de um menor número de camadas depositadas pela técnica de molhamento via sol-gel. Neste trabalho apresentamos resultados da investigação do contato elétrico depositado sobre filmes finos de SnO_2 dopados com Er. Esses filmes são depositados pelo procedimento do aumento de viscosidade da solução. Comparamos dois tipos de eletrodos metálicos: estanho (Sn) e índio (In), os quais são depositados pelo método de evaporação resistiva. São apresentadas curvas corrente-voltagem (IxV) em diversas temperaturas e a caracterização estrutural das camadas metálicas através da técnica de difração de raios X (DRX). O texto que se segue é uma síntese dos principais resultados obtidos.

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos transparentes vêm tendo interesse tecnológico crescente devido às inúmeras possibilidades de aplicações.

2. EXPERIMENTAL

A solução foi preparada da dissolução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa [8]. Para a dopagem com Er, a quantidade

* scalvi@fc.unesp.br

desejada de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada à solução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 M.L^{-1}). Hidrólises de Sn^{4+} e Er^{3+} foram obtidas pela adição de NH_4OH sob agitação magnética até que o pH atingisse 11. Então a suspensão foi submetida à diálise contra água destilada por aproximadamente 10 dias para eliminar íons Cl^- e NH_4^+ . Este procedimento leva a um sol aquoso e transparente de $\text{SnO}_2:\text{Er}$, que foi usado para a deposição de filmes. Depois de preparadas, as suspensões coloidais de SnO_2 sofreram tratamentos térmicos para a eliminação do dispersante (água), no intuito de deixá-las viscosas para a produção dos filmes. Inicialmente as suspensões foram transferidas para um béquer e aquecidas com agitação magnética a uma temperatura de 100°C , controlada pelo termômetro do próprio aquecedor. O aquecimento é encerrado depois que 70% do dispersante é eliminado por evaporação. Após esse processo, os filmes foram depositados pela técnica de molhamento via sol-gel sobre substratos de vidro borossilicato, que foram mergulhados verticalmente numa suspensão de SnO_2 com taxa de molhamento de 10cm/min . Entre cada camada, o filme depositado é tratado a 400°C por 10 minutos, ou seja, sofre um tratamento térmico intermediário. Os filmes estudados neste trabalho têm um total de 10 camadas, o que implica numa espessura de aproximadamente 300nm , o que foi medido por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em trabalho anterior [9]. As amostras depositadas deste modo têm diferentes concentrações de dopante e foram tratadas termicamente no final da deposição por uma hora a 550°C , em atmosfera ambiente.

A evaporação dos contatos elétricos de In e Sn foi feita em uma evaporadora EDWARDS auto 306 com pressão de $1,5 \times 10^{-5}$ torr, em cadinho de molibdênio. As amostras de filmes finos (todas cortadas na mesma região), com diferentes dopagens de Er, foram colocadas na evaporadora umas próximas das outras para garantir uma deposição homogênea em todas as amostras. Após a deposição dos metais, as amostras com contato de In sofreram tratamento térmico de 150°C por 30 minutos. Já o tratamento térmico para o eletrodo de Sn foi feito a 200°C , 30 minutos, pois o estanho tem ponto de fusão mais alto. Assim como no filme de dióxido de estanho, também foi utilizada atmosfera ambiente para tratamento térmico dos contatos, realizado em um forno EDGCON 3P com elevação da temperatura de 20°C/min até atingir o patamar. Um diagrama esquemático, mostrando as dimensões das amostras encontra-se na figura 1.

Para medidas de difração de raios X (DRX) foi usado um difratômetro Rigaku acoplado com uma fonte de Cu de 40kV e 20mA de corrente. A taxa do detector foi de 3 graus por minuto com um passo de $0,02$ graus.

As medidas de caracterização elétrica foram feitas com um eletrômetro Keithley 617 e o abaixamento de temperatura através de um criostato com circuito fechado de He da APD Cryogenics, que opera com pressão inferior a 10^{-5} Torr. Um controlador da Lake Shore controla a temperatura com $0,05$ graus de precisão. Medidas de corrente-voltagem e resistência em função da temperatura foram realizadas conectando-se fios de cobre de $0,1 \text{ mm}$ de diâmetro aos contatos depositados sobre os filmes, através de tinta de

prata. A resistividade dos filmes é obtida tomando-se a distância entre os contatos, a largura dos mesmos e a espessura do filme de SnO_2 . Neste caso estamos supondo que a distância entre os contatos é muito maior que a espessura da amostra, de modo que o processo de condução se dá por toda a seção transversal do filme. A fonte de tensão utilizada nas medidas de corrente-voltagem é a própria fonte interna do eletrômetro Keithley 617.

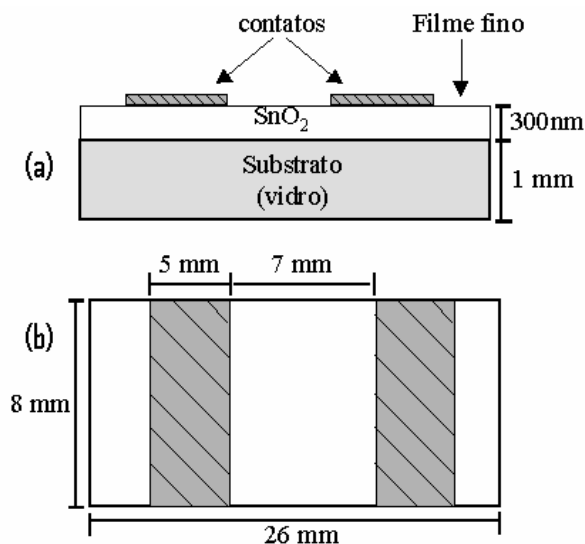


Figura 1 – Diagrama esquemático da amostra usada nos experimentos de caracterização elétrica. (a) vista lateral (b) vista de topo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra o efeito da concentração de Er sobre a condutividade de SnO_2 , comparando-se 2 tipos diferentes de eletrodos metálicos: Sn, figura 2(a) e In, figura 2(b). Essas medidas foram feitas à atmosfera ambiente. Ainda que a resistividade desses filmes seja alta, ela é bem menor que os valores obtidos anteriormente, quando se utilizava solução sem tratamento prévio para aumento de viscosidade. Por exemplo, a resistividade dos filmes de $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Er}$, da figura 2, é da ordem de $5 \times 10^3 \text{ ohm.cm}$ ao passo que sem tratamento prévio da solução, filmes dessa concentração exibiam resistividade da ordem de 10^6 ohm.cm a 300 K . A ordem de magnitude nos dois tipos de contato é comparável, o que significa que não há diferenças significativas entre os dois tipos de contato nessas condições experimentais. O comportamento da curva $\text{I} \times \text{V}$ está relacionado à concentração de Er. Para concentrações menores de Er a curva é claramente não linear, sugerindo que a interface metal-semicondutor tem comportamento retificador para baixas voltagens aplicadas. A corrente aumenta com a diminuição da concentração de Er para o mesmo potencial aplicado, o que está relacionado ao comportamento aceitador do íon Er^{3+} na matriz de SnO_2 , uma vez que dióxido de estanho não dopado é naturalmente do tipo n. Assim sendo a dopagem com Er induz à compensação de carga. Porém para concentrações maiores de Er (filmes mais resistivos) a curva corrente-voltagem passa a ser linear,

sugerindo um comportamento ôhmico para o contato feito nestes filmes. Isso é mostrado nos detalhes da figura 2(a) e 2(b) para filmes de SnO_2 dopados com 0,4%Er, com contatos de Sn e In, respectivamente. Desvios do comportamento linear na curva IxV podem estar relacionados a defeitos localizados, como já observados anteriormente em outros tipos de semicondutores [10,11], porém para o caso de $\text{SnO}_2:\text{Er}$ esses defeitos estão mais provavelmente ligados à matriz de SnO_2 , uma vez que a adição de Er diminui os desvios do comportamento ôhmico.

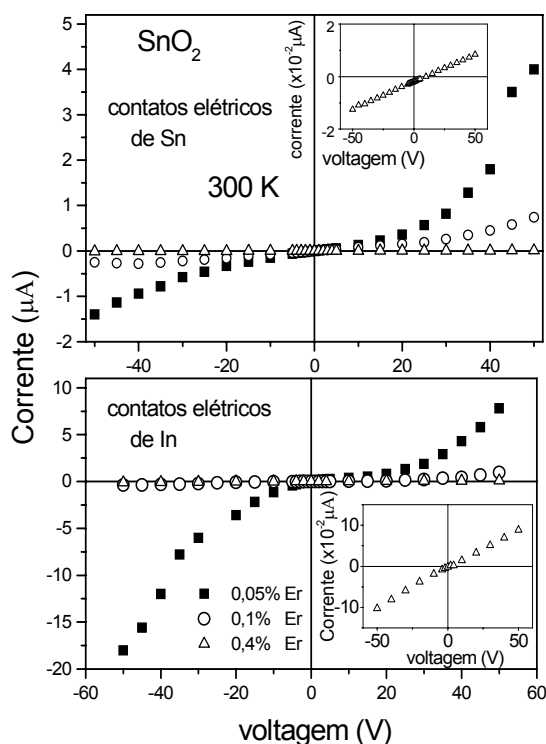


Figura 2 – Curvas corrente-voltagem para filmes finos de SnO_2 dopados com diversas concentrações de Er. Detalhes – filmes de $\text{SnO}_2:0,4\%\text{Er}$, graficados em outra escala, para melhor visualização.

As figuras 3 e 4 mostram o comportamento corrente-voltagem em diversas temperaturas de filmes com deposição de eletrodo de Sn e In respectivamente. Em ambas as figuras as curvas para diferentes intervalos de temperatura são separadas em figura principal e detalhe, para melhor visualização. De modo geral a resistência do filme aumenta com a diminuição de temperatura, o que é um resultado coerente com um comportamento típico de semicondutor. As curvas de resultados obtidos à temperatura ambiente diferem daquele apresentado na figura 2 pelo fato da medida ter sido realizada sob vácuo, dentro do criostato, e pela oxidação de um dos eletrodos de Sn, na curva da figura 2, o que será discutido abaixo. A diminuição da pressão dentro do criostato leva a um aumento da condutividade da amostra para os dois tipos de contatos. Particularmente para o caso do filme com contato de Sn, para uma tensão de 50 V, a corrente é da ordem de 2×10^{-4} A sob vácuo (detalhe da figura 3), ao passo que à atmosfera ambiente, para o mesmo potencial, a corrente é da ordem de 6×10^{-6} A, ou seja, a

ausência de oxigênio na superfície da amostra induz um aumento de 2 ordens de magnitude em sua condutividade. Esse efeito está ligado à recombinação de portadores de carga com espécies de oxigênio adsorvido [12]. Nota-se também uma melhoria do contato de Sn em relação ao de In sob vácuo, pois tomando-se novamente a tensão de 50V, o contato de In leva a uma corrente de aproximadamente 2×10^{-6} , ou seja duas ordens de magnitude menor que a obtida quando se usa contatos de Sn.

A figura 5 mostra a variação da resistividade de filmes de $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Er}$ com a temperatura. Na figura principal está mostrada esta curva para amostra com contato de Sn, e no detalhe esquerdo da figura o mesmo tipo de resultado porém para a amostra com contato de In. No detalhe do lado direito é plotado um gráfico de Arrhenius da condutância em função de T^{-1} para o filme com eletrodo de Sn, o qual leva a uma energia de ativação da ordem de 61,5 meV para o nível predominante na região de temperatura em torno da ambiente, ou seja acima de 225 K. Abaixo de aproximadamente 200 K, observa-se um fenômeno bastante peculiar para os dois tipos de filme, ou seja, ocorre uma diminuição da resistividade com abaixamento da temperatura. Para o caso particular do filme com contato de In (detalhe da figura 5) a leitura da resistência da amostra torna-se totalmente instável abaixo de 150 K, o que torna não confiáveis valores de resistividade abaixo desta temperatura. Além disso, é importante mencionar que identificamos outros mecanismos de condutividade à temperaturas acima da ambiente, como a ionização Poole-Frenkel [13]. Particularmente para o caso do estanho, o comportamento apresentado neste trabalho está também relacionado às características deste metal. O estanho é um metal branco prateado e brilhante, e solidifica na forma de cristaltos tetragonais. A $13,2^\circ\text{C}$ muda para estrutura semelhante a do diamante com cor cinzenta e comportamento semicondutor [14]. Assim, ainda que à temperatura ambiente, o contato de Sn tenha se mostrado superior ao de In, a baixa temperatura (40 K) as magnitudes de corrente medidas são similares, que provavelmente está ligado à característica semicondutora do Sn nesta região de temperatura, diminuindo a condutividade elétrica da amostra.

A presença de luz a baixa temperatura leva a amostra a um estado altamente condutivo, o que pode ser verificado na figura 6. Iluminando-se os filmes com luz branca de halogeneto alcalino (potência 90W) focalizada através de lentes apropriadas para a região entre os contatos da amostra, na temperatura de 40 K, a condutividade é grandemente aumentada, chegando a um valor superior ao da temperatura ambiente. Ainda que essa lâmpada não tenha emissão muito alta para energias maiores que o bandgap de SnO_2 (λ menor que 350nm), essa emissão não é desprezível. Esse efeito foi observado tanto para contatos de Sn, observado na figura 6 como de In, mostrado no detalhe da figura 6. Surpreendentemente, o efeito da luz é maior para a amostra com contato de In que a de Sn, mesmo que os filmes tenham exatamente a mesma concentração de Er. Este efeito pode estar relacionado às características semicondutoras do Sn a baixa temperatura, já que conforme mencionado, estanho tem uma transição de fase a $13,2^\circ\text{C}$

[14], tornando-se um semiconductor. Assim, a influência da resistividade do contato é maior para o caso do Sn. É importante mencionar que a mesma luz tem efeito pequeno nas amostras à temperatura ambiente, prevalecendo portando a maior condutividade do filmes de Sn, ou seja, o comportamento já mostrado nos detalhes das figuras 3 e 4. É importante também mencionar que o pequeno efeito na condutividade à temperatura ambiente deve estar relacionado ao pequeno efeito térmico, que não é totalmente eliminado quando se usa luz branca. O efeito da excitação à baixa temperatura e o decaimento exponencial da condutividade que se observa à baixas temperaturas, estão relacionados à captura dos portadores de carga fotoexcitados pelos centros de Er^{3+} . Resultados preliminares deste efeito foram publicados anteriormente [12] e uma investigação mais rigorosa está em andamento, cujos resultados deverão ser publicados oportunamente.

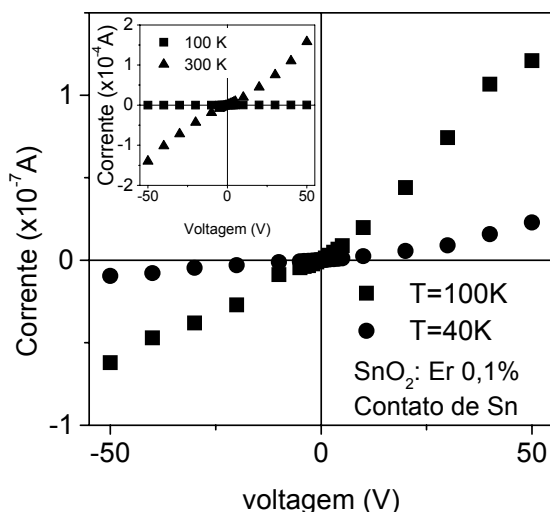


Figura 3 – Corrente-voltagem no escuro para filme fino de $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Er}$ com contato de Sn em diversas temperaturas.

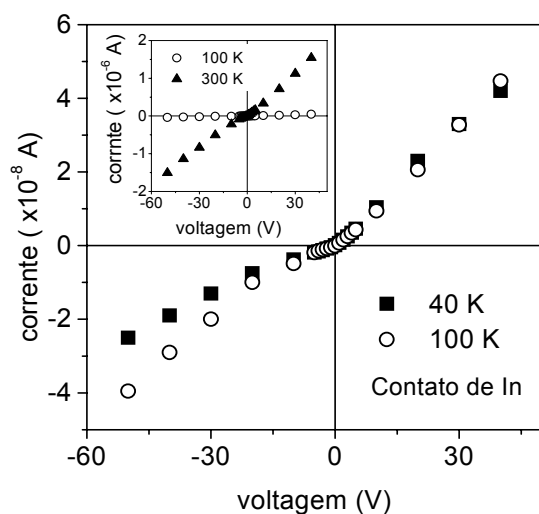


Figura 4 – Corrente-voltagem no escuro para filme fino de $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Er}$ com contato de In em diversas temperaturas.

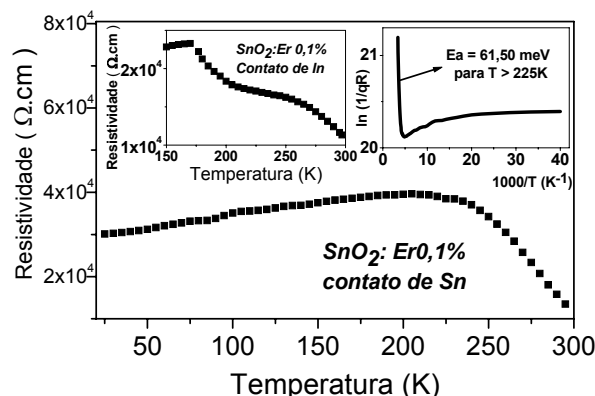


Figura 5 – Resistividade em função da temperatura para filme fino de $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Er}$ com contato de Sn. Detalhe do lado esquerdo – O mesmo resultado para filme com contato de In. Detalhe do lado direito – Plot de Arrhenius para obter energia de ativação.

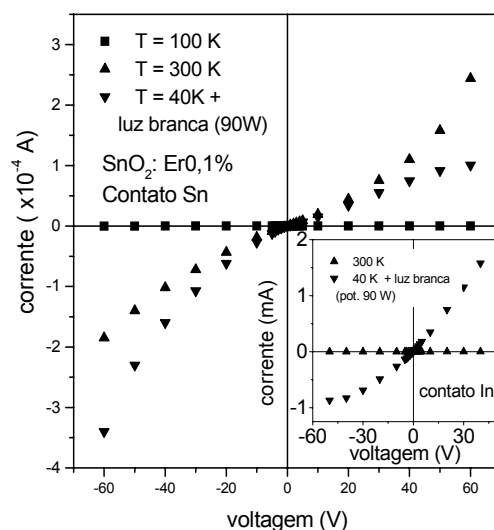


Figura 6 – Corrente-voltagem em diversas temperaturas para filme fino de $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Er}$ com contato de Sn, no escuro e sob incidência de luz. Detalhe – mesmo resultado para filme com contato de In.

A figura 7 mostra espectros de difração de raios X para os contatos utilizados nos filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Er}$. Para os contatos de In, o espectro é único, ou seja, independente da parte analisada, que é irradiada com os raios X, obtém-se sempre um espectro de difração similar. Porém para as camadas depositadas de Sn existem duas possibilidades: contatos com aparência escura e contatos com aparência metálica e esbranquiçada. A discussão a seguir é válida para os contatos do filme de $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Er}$ da figura 2, mas não os demais resultados, já que foi verificado que os demais contatos eram todos metálicos. Para o resultado da figura 2, o lado do filme de $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Er}$ que estava com contatos direcionados para o fundo do forno ficou escuro, enquanto que o lado que ficou virado para a porta permaneceu esbranquiçado (da cor do Sn metálico). Uma análise da

figura 8, que mostra a distribuição da variação de temperatura do forno em função da posição, evidencia que a variação é máxima para posições mais próximas da entrada. Ainda que isso possa ser interpretado como um problema técnico, particular de nosso forno, a existência de 2 tipos de contato para o mesmo metal evaporado evidencia que estamos trabalhando em torno de uma temperatura crítica, a qual possibilita a oxidação do contato.

Através da figura 7, é possível notar que para o contato de estanho, há o surgimento de novos picos em relação à parte não oxidada. A tabela 1 mostra uma comparação entre os cinco picos mais intensos de DRX da parte oxidada do contato de Sn com o espectro característico de SnO . A variação $\Delta\theta$, isto é a variação da posição de um pico característico do espectro de Raios X entre o valor experimental e o valor de literatura é bem pequena. Ainda que haja sobreposição com picos de Sn metálico, a presença de SnO neste tipo de contato é clara.

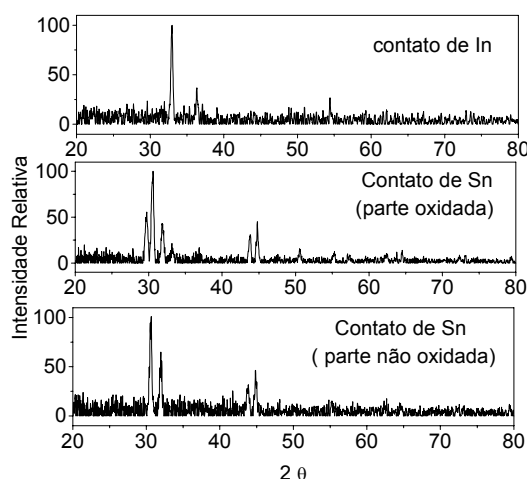


Figura 7 – Difração de raios X para contatos de (a)In, (b) Sn oxidado, (c) Sn não oxidado, depositados sobre SnO_2 .

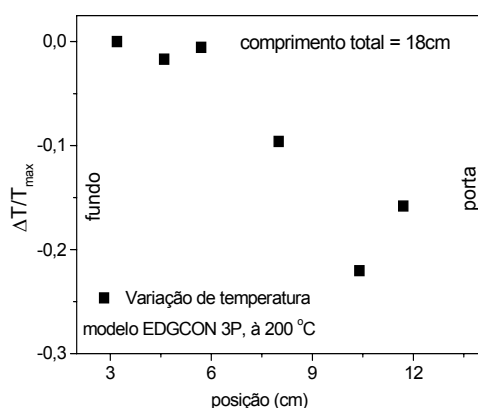


Figura 8 – Distribuição da variação de temperatura ao longo do forno de tratamento térmico.

Tabela 1: Identificação de SnO no contato de estanho oxidado. (SnO : estrutura tetragonal)

SnO [15]			Raios X (parte escura)		$ \Delta\theta $
2θ	Intens.	(hkl)	2θ	Intens.	
29,87	100	101	29,74	55,5	0,13
33,33	31	110	33,16	21,0	0,17
50,73	37	112	50,54	15,4	0,19
57,43	45	211	57,12	9,3	0,31
62,06	15	202	62,20	10,0	0,14

A tabela 2 mostra a comparação dos cinco picos mais intensos de DRX do contato de Sn oxidado com a estrutura do Sn metálico. A comparação das intensidades dos picos (experimental e de literatura) para o estanho metálico obedecem a uma sequência bastante similar, evidenciando a presença do Sn metálico.

Tabela 2: Identificação de Sn metálico no contato de estanho oxidado.

Sn (metal) [15]			Raios X (parte escura)		$ \Delta\theta $
2θ	Intens.	(hkl)	2θ	Intens.	
30,64	100	200	30,62	100	0,02
32,02	87	101	31,90	42,6	0,12
43,87	32	220	43,86	30,7	0,01
44,90	59	211	44,84	45,3	0,06
55,34	14	301	55,16	11,8	0,18

A tabela 3 apresenta uma comparação entre os difratogramas de SnO_2 (com estrutura cassiterita) e a parte oxidada dos contatos de Sn. Os picos de DRX para o SnO_2 (cassiterita) começam a aparecer em torno de 26° . Para as medidas experimentais nesta mesma região, não aparece nenhum pico, sendo que o primeiro pico só é observado em torno de 30° e o pico mais intenso em torno de 31° , região muito distante do pico característico da cassiterita e, por isso, não aparece na tabela. Apenas os picos em torno de 33° e 51° coincidem com os picos da estrutura cassiterita, mas mesmo assim, há um intervalo grande de posição do pico ($|\Delta\theta|$) e também esses picos podem estar relacionados aos picos de SnO e Sn metálico, já analisados. Deste modo, a comparação entre os difratogramas experimental e da referência nos mostra que não há evidências da estrutura cassiterita nos contatos de Sn oxidados. Ao contrário dos difratogramas obtidos do filme, longe da região dos contatos [7], a comparação com SnO_2 de estrutura tetragonal (cassiterita) na região dos contatos, não evidencia a presença deste composto no eletrodo depositado, o mesmo acontecendo com Sn_3O_4 .

Tabela 3: Identificação de SnO_2 (cassiterita) no contato de estanho oxidado.

SnO_2 [15]			Raios X (parte escura)		$ \Delta\theta $
2θ	Intens.	(hkl)	2θ	Intens.	
26,01	100	110	----	----	----
33,90	75	101	33,10	21,48	0,80
37,95	21	200	----	----	----
38,97	1	111	----	----	----
51,78	57	211	50,54	15,60	1,24

A tabela 4 mostra resultados da comparação com o difratograma de SnO_2 com estrutura ortorrômbica. Os picos de DRX (valor de literatura) para o SnO_2 ortorrômbico já aparecem em torno de 25° a 27°C e os picos de DRX experimentais iniciam-se em torno de 30° , o que já deixa dúvidas sobre a presença desse composto no contato. Além disso, as direções (006) e (200) características da estrutura ortorrômbica do SnO_2 não aparecem no difratograma experimental. Além disso, os demais picos de DRX coincidem com os do SnO ou do Sn metálico, deixando mais dúvidas sobre a presença de SnO_2 ortorrômbico.

Tabela 4: Identificação de SnO_2 com estrutura ortorrômbica em contato de estanho oxidado.

SnO ₂ [15]			Raios X (parte escura)		Δθ
2θ	Intens.	(hkl)	2θ	Intens.	
25,04	34	111	----	----	----
26,89	72	112	----	----	----
29,74	100	113	29,74	55,5	0
33,36	64	022 144	33,16	21	0,20
33,87	36	006	-----	----	----
37,95	24	200	-----	----	----
50,35	7	221	50,54	15,4	0,19
51,77	76	130	50,54	15,4	1,23
55,4	24	224	55,16	11,8	0,24
62,05	12	312	62,20	10,0	0,15

A comparação dos espectros de Raios X com Sn metálico para o contato esbranquiçado (não oxidado) e com In metálico deixou claro que os outros eletrodos são constituídos praticamente por esses metais, não sendo constatada a presença de qualquer óxido.

4. CONCLUSÃO

Filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Er}$ depositados pelo processo de molhamento via sol-gel, com solução precursora de alta viscosidade, são usados para comparação entre eletrodos de diferentes metais In e Sn .

Dependendo da concentração de Er , a característica corrente-voltagem dos filmes pode ser linear ou não-linear. Desvios do comportamento linear podem estar relacionados a defeitos localizados, porém esses defeitos estão mais provavelmente ligados a matriz de SnO_2 , já que a adição de Er diminui os desvios do comportamento ôhmico. Eletrodos de Sn são superiores aos de In para trabalhos em vácuo à temperatura ambiente. Contatos de Sn , porém, têm sua resistividade aumentada quando a temperatura é abaixada,

provavelmente devido à transição de fase do Sn , que se torna um semicondutor já em torno de 13°C . Para trabalhos à atmosfera ambiente, não foram verificadas diferenças entre os dois metais.

O tratamento dos contatos também é crítico, pois nas proximidades de 200°C pode haver oxidação do Sn , levando à formação de SnO , o que diminui a condutividade do contato. Dióxidos de estanho na estrutura cassiterita ou ortorrômbica não foram detectadas nos contatos oxidados.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Profa. Ligia O Ruggiero pelo uso do equipamento e Viviany Geraldo, por importantes discussões. Agradecem também as agências: CAPES, CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. PARK, S.S.; MACKENZIE, J.D., *Thin Solid Films* 258 (1995) 268.
2. GOPEL, W.; SHIERBAUN, K.D., *Sensors and Actuators B*. 26 (1995) 1.
3. YU, B.; ZHU, C.; GAN, F. *Opt. Mat.* 7 (1997) 15.
4. MORAIS, E.A.; RIBEIRO, S.J.L.; SCALVI, L.V.A.; SANTILLI, C.V.; RUGGIERO, L.O.; PULCINELLI, S.H.; MESSADDEQ, Y., *J. Alloys and Comp.* 344 (2002) 217.
5. COFFA, S.; FRANZÓ, G.; PRIOLO, F.; POLMAN, A.; SERAN, R., *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16313.
6. DIEN, E.; LAURENT, J.M.; SMITH, A., *J. European Ceramic Soc.* 19 (1999) 787.
7. RAVARO, L.P.; SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; MORAIS, E.A.; PEREIRA, T.J. *Influência do aumento da viscosidade nas Propriedades de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Er}$, obtidos via sol-gel*, Anais 49º. Congr. Bras. de Cerâmica (CD-ROM), São Pedro SP 2005, p. 1-11.
8. SOUZA, A.E.; MONTEIRO, S.H.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H., *Sci.: Mater. Electron.* 8, 265 (1997).
9. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; MORAIS, E.A.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H., *Materials Research* 6 (2003) 451.
10. SCALVI, L.V.A., *Revista de Física Aplicada e Instrumentação (S.B.F.)* 6 (1991) 177.
11. SCALVI, L.V.A.; DEGANI, M.H., *Phil. Mag. B* 68 (1993) 727.
12. MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; SCALVI, R.M.F.; RIBEIRO, S.J.L.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H., *J. European Ceramic Soc.* 24 (2004) 1857.
13. MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A.; RIBEIRO, S.J.L.; GERALDO, V., *Physica Status Solidi A* 202 (2005) 301.
14. OHLWEILER, O.A., *Química Inorgânica*, vol. 1, Edgard Blucher, São Paulo, 1973.
15. JCPDS-International Centre For Diffraction Data, (2003).