

ESTUDO DOS MECANISMOS DE TRANSPORTE ELÉTRICO EM SnO_2 DOPADO COM Ce^{4+} , OBTIDO VIA SOL-GEL.

Marco Aurélio Lopes Pinheiro, Luis Vicente de Andrade Scalvi, Evandro Augusto de Moraes, Margarida Juri Saeki – 1.05 (Física) – Licenciatura em Física – Departamento de Física – Faculdade de Ciências – Campus de Bauru

Neste trabalho foram utilizados filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) dopados com Ce^{4+} , visando à caracterização dos mecanismos de transporte elétrico nessas amostras. Esses filmes foram depositados pela técnica de molhamento (“dip-coating”) via sol-gel. Esse material é um óxido com características semicondutoras, com gap de energia largo, da ordem de 3,5 a 4,0 eV^[1], sendo naturalmente do tipo-n devido a vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho (Sn), que são sítios doadores na matriz. Filmes finos desse material têm sido amplamente utilizados em dispositivos óptico-eletrônicos, sensores de gás, coletores solares entre outros, devido a propriedades físicas convenientes, tais como boa condutividade elétrica, transparência de cerca de 90% no visível e alta refletividade no infravermelho. SnO_2 possui um sistema cristalino tetragonal e uma estrutura do tipo rutilo, a mesma do mineral cassiterita. Sua cela unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio. Por outro lado, o dopante Ce possui transições radioativas na faixa do visível, em 485 nm e 445 nm (azul)^[2], o que também pode ser explorado em dispositivos ópticos. Com relação às propriedades elétricas, foi verificado que a condutividade de SnO_2 é baixa devido a presença de um grande número de cristalitos nanoscópicos (de 3 a 10 nm) e suas respectivas barreiras de potencial. A introdução do dopante terra-rara inibe o crescimento dos cristalitos, diminuindo ainda mais a mobilidade eletrônica^[3]. A identificação dos mecanismos de transporte acima da temperatura ambiente é um pouco difícil, pois processos diferentes podem mostrar dependências similares com o campo elétrico^[4]. Entre os mecanismos observados para a condução elétrica acima da temperatura ambiente estão: emissão Schottky sobre a barreira de potencial no contorno de grão, quando o campo elétrico aplicado é relativamente baixo, emissão Poole-Frenkel para altos campos elétricos aplicados, originada de centros coulombicos localizados próximos do contorno de grão, e processo de aumento do tunelamento através da barreira de potencial.

Para a produção da suspensão coloidal foi utilizado o processo sol-gel. Inicialmente é preparada uma solução aquosa de 0,5 molar de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e adicionado a ela uma quantidade de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ suficiente para obter uma concentração final de 1at%, do dopante em relação ao SnO_2 . Em seguida, sob agitação por meio de uma barra magnética, adiciona-se NH_4OH (concentrado) até elevar o pH a 11. Obtêm-se assim, uma solução pastosa e esbranquiçada que foi submetida à filtragem a vácuo. Então, a suspensão passou por um processo de diálise contra água destilada por aproximadamente 10 dias para eliminação de íons de Cl^- e NH_4^+ . Para a produção de filmes finos, 70% do volume da suspensão foi eliminado, a fim de concentrar a solução. A técnica utilizada para a deposição dos filmes foi o “dip-coating”. Essas amostras foram depositadas sobre substratos de vidro comum a temperatura ambiente, gelificadas em ar por 20 minutos e tratadas a 400°C por 10 minutos em ar entre cada depósito. Este procedimento foi repetido até que se atingisse o total de 10 camadas. Por fim, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 550°C por 1 hora. Para a realização das medidas de caracterização elétrica, foram depositados eletrodos de Sn através de evaporação resistiva.

Observando o espectro de difração de raios X da figura 1, podemos perceber que os picos de difração estão nas mesmas posições dos picos encontrados nos cristais de cassiterita, assim podemos nos certificar que o material que estamos trabalhando é mesmo o SnO_2 . Utilizando a equação de Scherrer^[5], estima-se que o tamanho médio dos cristalitos é em torno de 6,6 nm. A incorporação de Ce^{4+} na rede SnO_2 e/ou contorno de grão provoca um aumento na resistividade da amostra quando comparado com uma amostra de SnO_2 puro. Esse aumento é devido a possíveis distorções causadas na rede provenientes das diferenças nos raios dos íons Ce^{4+} e Sn^{4+} , considerando que o dopante entra substitucional, uma vez que não existe diferença entre os estados de oxidação de Ce e Sn. Outra hipótese para o aumento da resistividade é o excesso de dopante usado nestas amostras, o que pode ocasionar a formação de uma nova fase $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ no contorno de grão, o que pode alterar a barreira de potencial e a largura da região de depleção, e conseqüentemente diminuir a condutividade. Observa-se uma maior resistividade para a medida feita à pressão ambiente quando comparada à medida feita sob

vácuo. Isto é explicado pela adsorção de oxigênio no contorno de grão do filme, que captura elétrons da banda de condução, diminuindo a concentração de elétrons livres, o que diminui a condução. A figura 1 mostra o espectro de difração de raios X para o filme de SnO₂ dopado com 1% de Ce⁴⁺. A figura 2 mostra a variação da resistividade em função da temperatura, para medidas feitas sob vácuo (2x10⁻³ torr) e também à pressão ambiente.

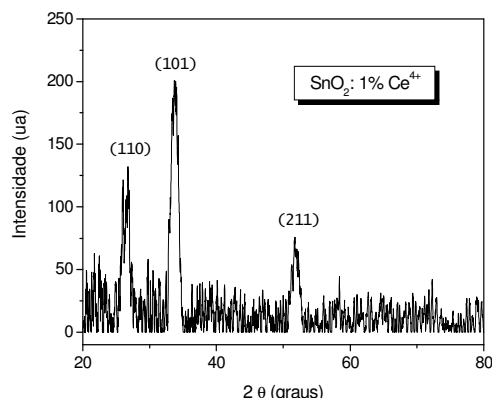


Fig. 1 Difração de raios X para o filme SnO₂:1%Ce⁴⁺

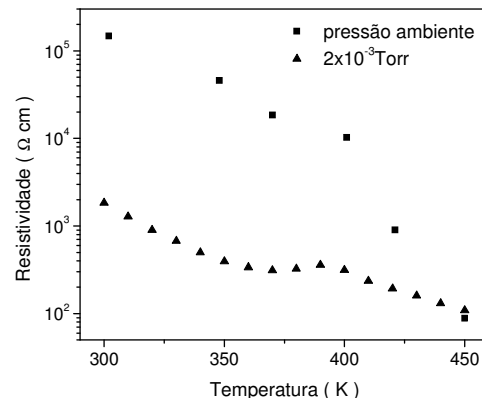


Fig. 2 Resistividade em função da temperatura

Através de medidas de corrente-voltagem em diversas temperaturas (IxVxT) pôde-se investigar de forma mais detalhada o mecanismo de condução nestes filmes, sendo verificado a emissão Schottky intergranular como dominante, em que para os elétrons passarem entre grãos adjacentes, eles devem vencer a barreira de potencial formada entre esses grãos. Na presença de um campo externo uniforme, há uma atenuação da altura da barreira devido a interação do campo aplicado com o potencial força imagem. A equação que descreve a emissão Schottky é dada por^[6]:

$$j = A^* T^2 e^{-\frac{(\phi - \beta_s E^{1/2})}{k T}}$$

onde j é a densidade de corrente, A* é a constante de Richardson, ϕ é altura da barreira de potencial e β_s é o coeficiente de emissão Schottky. As figuras 3 e 4 mostram curvas de IxVxT feitas sob pressão ambiente e vácuo, respectivamente.

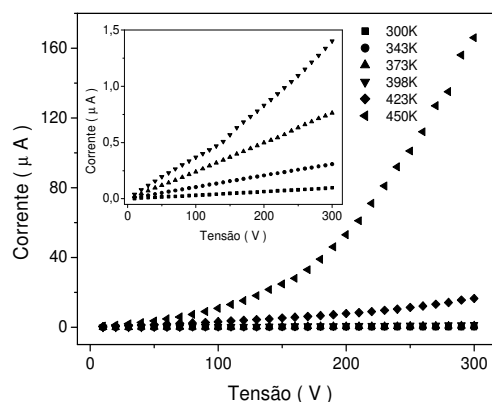


Fig. 3 IxVxT sob atmosfera ambiente

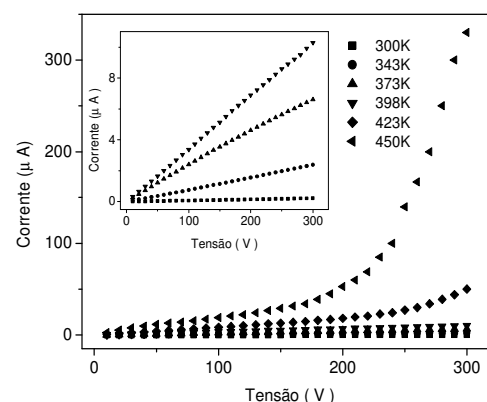


Fig. 4 IxVxT sob vácuo (2x10⁻³ torr)

A partir das medidas de corrente-voltagem mostradas nas figuras 3 e 4, foi possível obter o gráfico de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado apresentado nas figuras 5 e 6, para atmosfera ambiente e sob vácuo, respectivamente. Fazendo um gráfico de $\ln j \times E^{1/2}$ obtêm-se uma reta em boa aproximação, principalmente acima de 6400 V/m, cujo coeficiente angular permite extrair o valor de β_s e através do coeficiente linear pode-se determinar a altura da barreira de potencial no contorno de grão (ϕ). Para o caso da amostra mantida sob vácuo, podemos perceber no gráfico da figura 6 uma inclinação mais pronunciada por volta de 175 V para as curvas de 423K e 450K. Acredita-se que tal mudança na inclinação é devido à eliminação de espécies O_2^- , uma vez que experimentos de dessorção a temperatura programada indicam a eliminação destas espécies em SnO_2 ^[7]. Considerando a eliminação destas espécies nos filmes, uma melhora na condutividade é esperada, fato este observado pelo grande aumento da corrente elétrica.

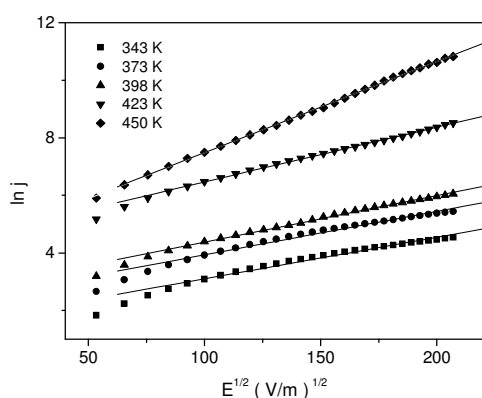


Fig. 5 $\ln j \times E^{1/2}$ sob atmosfera ambiente

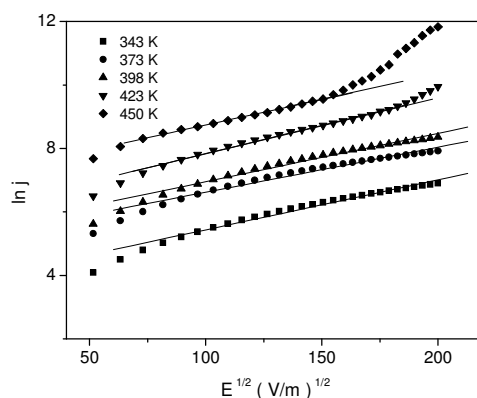


Fig. 6 $\ln j \times E^{1/2}$ sob vácuo (2×10^{-3} torr)

Pela medida de difração de raios X foi constatado que as amostras apresentam a mesma estrutura do cristal cassiterita, certificando-se que o material estudado era mesmo SnO_2 . Analisando a medida de resistividade em função da temperatura, pode-se concluir que a inserção do dopante Ce na matriz, aumenta em até 5 ordens de grandeza a resistividade do material quando comparado com uma amostra pura de SnO_2 . Também se observa que a resistividade para a medida feita à pressão ambiente é maior quando comparada à medida feita sob vácuo, o que podemos atribuir à adsorção de oxigênio no contorno de grão do filme. As medidas de corrente-voltagem feitas à pressão ambiente (presença de oxigênio) e sob vácuo (2×10^{-3} torr), indicam como mecanismo de condução dominante a emissão Schottky intergranular. Uma possível eliminação de espécies O_2^- é observada em temperaturas a partir de 150°C sob vácuo em medidas de densidade de corrente.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Rockenberger, U. Felde, M. Tischer, L. Troger, M. Haase, H. Weller, *J. of Chem. Phys.* **112**, 4296 (2000)
- [2] H. E. Gumlich, A. Zeinert, R. Mauch, *Electroluminescence*, in: *Luminescence of Solids*, ed. por D. R. Vij, Plenum Press, N. York, 1998
- [3] E. A. Morais, L. V. A. Scalvi, S. J. L. Ribeiro, V. Geraldo, *Phys. Stat. Sol. (a)* **202**, 301 (2005)
- [4] F. T. Reis, D. Mencaraglia, S. O. Saad, I. Séguéy, M. Oukachmih, P. Jolinat, P. Destruel, *J. Non-Crystalline Solids* **338-340**, 599 (2004)
- [5] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-wesley Publishing Company, USA, 1978
- [6] J. G. Simons, *J. Phys. D* **4**, 613 (1971)
- [7] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci.* **86**, 355 (1979)

Bolsa: FAPESP