

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Evandro Augusto de Moraes

**FOTOLUMINESCÊNCIA E TRANSPORTE ELÉTRICO EM SnO<sub>2</sub>  
DOPADO COM OS ÍONS TERRAS-RARAS Er<sup>3+</sup> E Eu<sup>3+</sup>**

**Bauru  
2008**

Evandro Augusto de Moraes

**FOTOLUMINESCÊNCIA E TRANSPORTE ELÉTRICO EM SnO<sub>2</sub>  
DOPADO COM OS ÍONS TERRAS-RARAS Er<sup>3+</sup> E Eu<sup>3+</sup>**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP/ Faculdade de Ciências de Bauru, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor 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 - BAURU**

Morais, Evandro Augusto de.

Fotoluminescência e transporte elétrico em  
SnO<sub>2</sub> dopado com os íons terras-raras Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>  
/ Evandro Augusto de Moraes, 2008.

121 f. il.

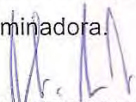
Orientador : Luis Vicente de Andrade Scalvi.

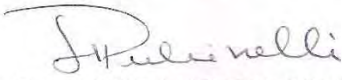
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

1. Estanho - Dióxido de. 2. Íons das terras  
raras. 3. Érbio. 4. Európio. I. Universidade  
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II.  
Título.

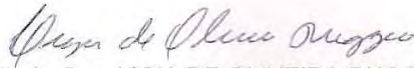
**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE EVANDRO AUGUSTO DE MORAIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 26 dias do mês de fevereiro do ano de 2008, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro 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. GIANCARLO ESPOSITO DE SOUZA BRITO do(a) Instituto de Física - USP/São Paulo, Profa. Dra. LIGIA DE OLIVEIRA RUGGIERO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA do(a) Instituto de Física / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de EVANDRO AUGUSTO DE MORAIS, intitulado "FOTOLUMINESCENCIA E TRANSPORTE ELÉTRICO EM SnO<sub>2</sub> DOPADO COM OS IONS TERRAS-RARAS Er<sup>3+</sup> E Eu<sup>3+</sup>". Após a exposição, o discente foi argüido 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. GIANCARLO ESPOSITO DE SOUZA BRITO

  
Profa. Dra. LIGIA DE OLIVEIRA RUGGIERO

  
Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA

A minha esposa Viviany e a  
minha filha Maria Eduarda

## **AGRADECIMENTOS**

---

- ✓ Ao Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi, pela orientação deste trabalho e principalmente pela amizade e confiança depositada
- ✓ A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Margarida Juri Saeki pela ajuda na preparação das amostras e boa vontade em dividir seus conhecimentos com sugestões e discussões.
- ✓ Ao Prof. Dr. Celso Vallentim Santilli pela participação no processamento das amostras e análises de resultados
- ✓ Ao Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro pela grande colaboração em análises de resultados, produção de amostras e caracterização óptica.
- ✓ Ao Prof. Dr. Américo S. Tabata, pela grande participação em medidas de fotoluminescência
- ✓ A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosa Maria F. Scalvi, por toda atenção dispensada durante a realização de estágio docência e em demais ocasiões no decorrer do trabalho
- ✓ Ao Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pelas sugestões e discussões em medidas de difração de raios X usando o Método Rietveld.
- ✓ A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Lígia de Oliveira Ruggiero por compartilhar seu laboratório e equipamentos, além de sua amizade e interesse pelo trabalho.
- ✓ As secretárias Djanira Maria Amaral, Andressa F. Castro e Ana Lúcia G. Crivellari pela atenção fornecida em todas as ocasiões necessárias.
- ✓ As instituições **CAPES**, **FAPESP** e **CNPq** pela ajuda financeira.
- ✓ A todos os alunos do Laboratório de Caracterização Eletro-Ópticas em Materiais, pelas diversas ajudas prestadas
- ✓ A minha esposa Viviany pela atenção, carinho, compreensão e discussão nos resultados
- ✓ Aos meus familiares e todos aqueles que acreditam em mim.

MORAIS, E. A. de. **Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO<sub>2</sub> dopado com os íons terras-raras Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>**. 2008. 121f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

## RESUMO

Através do processo sol-gel, foi sintetizado o material semicondutor dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) dopado com os terras-raras Er e Eu, sendo obtidas amostras na forma de xerogéis (pós) e filmes finos, neste último caso pela técnica de emersão. A introdução dos terras-raras provoca desordens estruturais no material e impede o crescimento dos cristalitos, cujo tamanho varia entre 5-20nm, devido a segregação dos terras-raras na superfície das partículas, o que está relacionado a sua baixa solubilidade em SnO<sub>2</sub>. A análise das propriedades ópticas mostra emissão eficiente dos íons terras-raras Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> quando introduzidos nesta matriz. A emissão é confirmada tanto por excitação direta destes íons, como por processos de transferência de energia, tanto correspondente ao bandgap da matriz como ressonante com a transição  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  de íon Yb<sup>3+</sup> em amostras codopadas com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. A análise por fotoluminescência permite distinguir terras-raras em sítios substitucionais a Sn<sup>4+</sup> ou em centros na superfície das partículas. A investigação das propriedades elétricas mostra um aumento de resistividade de até seis ordens de magnitude em relação a filmes não dopados. Isto está relacionado com o caráter aceitador de íons Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> em SnO<sub>2</sub>, que é naturalmente tipo-n, o que acarreta alta compensação de carga e também barreiras de potencial intergranulares que diminuem a mobilidade eletrônica. Foi investigada também a captura de elétrons fotoexcitados por centros de Er e Eu termicamente ativados. À medida que se aumenta a temperatura e a concentração de Er e Eu, maior é a taxa de captura. Do modelo proposto, foram obtidos parâmetros importantes, como a barreira de captura devido aos defeitos dominantes. Assim, espera-se que o estudo dos mecanismos de excitação e decaimento possibilite num futuro próximo, auxiliar na produção de novos dispositivos, tais como células eletroluminescentes, aliando as propriedades da matriz SnO<sub>2</sub> com as luminescentes dos íons terras-raras.

**Palavras-chave:** dióxido de estanho, terras-raras, luminescência, érbio, európio

MORAIS, E. A. de. **Photoluminescence and electrical transport in SnO<sub>2</sub> doped with the rare earths Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>**. 2008. 121f. Thesis (Program of Doctorate in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2008.

## **ABSTRACT**

The semiconductor material tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) has been produced by the sol-gel process, doped with the rare-earth Er and Eu. Samples are obtained in the form of xerogels (powder) and thin films, in this latter case by the dip-coating technique. The incorporation of rare-earth ions promotes structural disorder in the material, which avoids the crystallite growth due to segregation of rare-earth ions to the particles surface, which is related to the low solubility in the SnO<sub>2</sub> matrix. The crystallite size is in the range 5-20nm. Analysis of optical properties shows efficient emission of rare-earth ions Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>, when introduced in this matrix. This emission is confirmed either by direct excitation of ions, as well as by energy transfer processes, corresponding to the matrix bandgap or to the transition  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  of Yb<sup>3+</sup> ion in samples codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>. Photoluminescence spectra allow distinguishing rare-earth ions in substitutional sites of Sn<sup>4+</sup> and particles surface located centers. Investigation of electrical properties show a resistivity increase up to 6 orders of magnitude compared to undoped films. This behavior is related with the acceptor like character of Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in SnO<sub>2</sub>, which is naturally a n-type material, leading to a high charge compensation degree and also to intergrain potential barriers that decrease the electronic mobility. It has also been investigated the capture of photogenerated electrons by Er and Er thermally activated centers. When the temperature is raised or the Er or Eu concentration is increased the capture rate becomes faster. From a proposed model, some very relevant parameters are obtained, such as the capture barrier due to the dominating defect. Then, we hope that the present work concerning the excitation and decay mechanisms lead to the knowledge for the production of new devices, such as electroluminescent cells, allying to the properties of the SnO<sub>2</sub> matrix, the luminescence of rare-earth ions.

**keywords:** tin dioxide, rare-earths, luminescence, erbium, europium

---



## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1:</b> Esquema de um dispositivo de filme fino eletroluminescente.....	18
<b>Figura 2:</b> Diagrama com o desdobramento do estado fundamental do íon $\text{Er}^{3+}$ .....	22
<b>Figura 3:</b> Níveis de energia dos íons $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ .....	23
<b>Figura 4:</b> Esquema da cela unitária tetragonal de $\text{SnO}_2$ (estrutura rutila).....	27
<b>Figura 5:</b> Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel .....	33
<b>Figura 6:</b> Estágios durante a formação de filmes finos através da técnica dip-coating .....	36
<b>Figura 7:</b> Etapas da deposição de filmes finos de $\text{SnO}_2$ não dopado e dopado com terras-raras .....	37
<b>Figura 8:</b> Representação esquemática das vistas frontal e lateral de um filme fino de $\text{SnO}_2$ .....	38
<b>Figura 9:</b> Difração de Raios X por planos atômicos.....	42
<b>Figura 10:</b> Efeitos de esforços na estrutura cristalina nos picos de difração de Raios X.....	44
<b>Figura 11:</b> Esquema utilizado em medida de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE).....	51
<b>Figura 12:</b> Ilustração de um material duplamente dopado, com transferência de energia de um íon sintetizador a um íon absorvedor.....	53
<b>Figura 13:</b> Esquema de transferência de energia (TE) de um íon S para um íon A .....	54
<b>Figura 14:</b> Diagrama esquemático com a barreira do contorno de grão ( $\phi$ ) e barreira de captura $E_{\text{cap}}$ , que representa a energia necessária para relaxação da rede no processo de captura de elétrons.....	59
<b>Figura 15:</b> Difração de Raios X para o xerogel $\text{SnO}_2$ não dopado tratado a $1000^\circ\text{C}$ durante 6h.....	62
<b>Figura 16:</b> Difração de Raios X para o xerogel de $\text{SnO}_2$ dopado com 0,1at% de Er tratado a 400 e $1000^\circ\text{C}$ e para o xerogel dopado com 4at% de Er a 700 e $1000^\circ\text{C}$ .....	64
<b>Figura 17:</b> Difratoogramas de Raios X em filmes finos tratados a $550^\circ\text{C}$ por 1 hora a) $\text{SnO}_2$ não dopado e dopado com 0,1 e 4at% de Er, b) $\text{SnO}_2$ dopado com 0,1; 0,5 e 1at% de Eu.....	66

<b>Figura 18:</b> Coeficiente de textura em função dos planos (hkl) (a) SnO <sub>2</sub> não dopado e SnO <sub>2</sub> :Er (0,1 e 4at%) e (b) SnO <sub>2</sub> :Eu (0,1; 0,5 e 1at%).	68
<b>Figura 19:</b> Gráfico de Rietveld dos xerogéis de SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com Er e Eu, sob tratamento térmico a 1000°C por 6 horas	70
<b>Figura 20:</b> Absorção óptica de suspensões coloidais (sois) de SnO <sub>2</sub> dopado com Er	74
<b>Figura 21:</b> Absorção de um gel seco de SnO <sub>2</sub> dopado com 4at% de Er	75
<b>Figura 22:</b> Transmitância na região do UV-VIS para SnO <sub>2</sub> dopado com Er	76
<b>Figura 23:</b> Absorção óptica do substrato de quartzo e dos filmes de SnO <sub>2</sub> não dopado e SnO <sub>2</sub> :Er (4at%) sobre o quartzo. <b>Detalhe:</b> Absorção da lâmina de vidro e do filme SnO <sub>2</sub> :Er (4at%) sobre o vidro.	77
<b>Figura 24:</b> Estimativa do “bandgap” em SnO <sub>2</sub> não dopado e SnO <sub>2</sub> :4at% de Er, ambos depositados sobre quartzo	78
<b>Figura 25:</b> Fotoluminescência de excitação para a amostra contendo 0,1at% de Er e também Yb adsorvido, com emissão monitorada em 1525nm	79
<b>Figura 26:</b> Fotoluminescência para o xerogel SnO <sub>2</sub> : Er, Yb (0,1at%). (a) Excitação a 328nm, (b) Excitação a 524nm e (c) Excitação a 980nm	81
<b>Figura 27:</b> Evolução da luminescência de íons Er <sup>3+</sup> (2at%) em SnO <sub>2</sub> com a temperatura: (a) 50 e 200K, (b) 8 e 280K e (c) intensidade integrada da emissão em função de T <sup>-1</sup>	83
<b>Figura 28:</b> Fotoluminescência para filme de SnO <sub>2</sub> dopado com 4at% Er. <b>Detalhe:</b> Fotoluminescência para um xerogel de SnO <sub>2</sub> dopado com 2at% Er	85
<b>Figura 29 :</b> Fotoluminescência para o xerogel SnO <sub>2</sub> dopado como 0,5at% de Eu, sob excitação (a)266nm e (b) 488nm.	87
<b>Figura 30:</b> Fotoluminescência para o xerogel SnO <sub>2</sub> :Eu (0,1 e 0,5at%) sob excitação a 266nm . <b>Detalhe:</b> A mesma medida para a dopagem com 1at% de Eu.	89
<b>Figura 31 :</b> Integral da banda de emissão <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> em função da temperatura para o xerogel SnO <sub>2</sub> dopado com 0,1 e 0,5at% de Eu.	90
<b>Figura 32 :</b> Variação da resistividade de filmes de SnO <sub>2</sub> em função da concentração da dopagem com Er, à temperatura ambiente	93
<b>Figura 33 :</b> Resistividade em função da temperatura para filmes de SnO <sub>2</sub> não dopado (E <sub>a</sub> = 144meV), dopado com 0,05(E <sub>a</sub> = 82meV) e 0,1at% de Er(E <sub>a</sub> = 73meV).	94
<b>Figura 34:</b> Decaimento da corrente fotoexcitada para várias temperaturas para o filme de SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com 0,05; 0,1 e 4at% de Er	96

<b>Figura 35:</b> Resistência em função do tempo para SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com 0,05; 0,1 e 4at% de Er.....	98
<b>Figura 36:</b> Decaimento da corrente para diversas temperaturas em filmes de SnO <sub>2</sub> dopado com Eu a) 0,1at% de Eu e b) 1at% de Eu .....	99
<b>Figura 37:</b> Resistência em função do tempo para os filmes de SnO <sub>2</sub> :Eu (0,1 e 1at%).....	100
<b>Figura 38:</b> ln (slope/T) em função de T <sup>-1</sup> em a) SnO <sub>2</sub> :Er (0,05; 0,1 e 4at%) e b) SnO <sub>2</sub> não dopado e SnO <sub>2</sub> :Eu (0,1 e 1at%) de Er .....	101
<b>Figura 39:</b> Decaimento da corrente fotoexcitada para as concentrações de 0,1at% de Er e Eu nas temperaturas de 300 e 250K.....	104
<b>Figura 40:</b> Decaimento da corrente fotoexcitada em função da pressão para SnO <sub>2</sub> não dopado à temperatura ambiente .....	105

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1:</b> Preenchimento da camada 4f de acordo com a regra de Hund .....	21
<b>Tabela 2:</b> Comparação entre resultados experimentais e teóricos referentes a estrutura cassiterita para o xerogel de SnO <sub>2</sub> não dopado .....	63
<b>Tabela 3:</b> Estimativa do tamanho médio dos cristalitos para xerogéis de SnO <sub>2</sub> :Er em função da temperatura de tratamento térmico .....	65
<b>Tabela 4:</b> Coeficientes de textura de filmes finos de SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com Er (0,1 e 4at%) e Eu (0,1; 0,5 e 1at%).....	67
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros de rede refinados para xerogéis de SnO <sub>2</sub> em função da concentração de Er e Eu.....	71
<b>Tabela 6:</b> Barreiras de potencial obtidas pelo modelo de captura e por gráfico de Arrhenius de curvas de Resistência em função da temperatura em filmes finos de SnO <sub>2</sub> dopados com Er e Eu.....	102

## SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO .....	12
2 FUNDAMENTOS SOBRE SnO <sub>2</sub> E TERRAS-RARAS .....	15
2.1 Motivação em se Produzir SnO <sub>2</sub> dopado com Terras-raras.....	15
2.2 Propriedades Ópticas de Íons Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> e Eu <sup>3+</sup> .....	19
2.2.1 Regras de Seleção .....	24
2.3 Considerações sobre SnO <sub>2</sub> obtido pelo processo Sol-Gel e a dopagem com Terras-raras .....	27
2.3.1 Aplicações de SnO <sub>2</sub> .....	30
3. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS .....	32
3.1 Processo Sol-Gel .....	32
3.2 Suspensões coloidais .....	34
3.3 Xerogéis.....	34
3.4 Filmes Finos.....	35
4. PRINCÍPIOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES EMPREGADAS .....	40
4.1 Caracterização Estrutural.....	40
4.1.1 Difração de Raios X .....	41
4.1.2 Método Rietveld.....	47
4.2 Caracterização Óptica .....	50
4.2.1 Luminescência .....	52
4.3 Caracterização Elétrica.....	55
4.3.1 Modelo de Captura de Elétrons Fotoexcitados .....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	61
5.1 Propriedades Estruturais .....	61
5.1.1 Difração de Raios X em SnO <sub>2</sub> não dopado e dopado com Er e Eu.....	61
5.1.2 Estimativa da desordem estrutural .....	69
5.2 Propriedades Ópticas.....	73
5.2.1 Incorporação de Er <sup>3+</sup> em SnO <sub>2</sub> .....	74
5.2.2 Incorporação de Eu <sup>3+</sup> em SnO <sub>2</sub> : Luminescência.....	86
5.3 Propriedades Elétricas .....	92
5.3.1 Análises pelo Modelo de Captura de Elétrons Fotoexcitados .....	96
6. CONCLUSÕES .....	107
REFERÊNCIAS .....	113
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....	120

## 1 APRESENTAÇÃO

As propriedades luminescentes de íons terras-raras são amplamente estudadas em diversas instituições de pesquisa no mundo, porém uma melhor compreensão destas propriedades ainda se faz necessária. Dentre os terras-raras, o  $\text{Er}^{3+}$  atrai muita atenção devido a suas transições que cobrem um vasto intervalo do espectro eletromagnético, desde o visível até o infravermelho. Particularmente, a transição intra-4f, em torno de 1540nm, merece grande destaque, uma vez que este comprimento de onda coincide com o mínimo de absorção de fibras ópticas a base de sílica. Basicamente, as fibras ópticas utilizadas para transmissão de dados operam em comprimentos de onda em torno de 800, 1300 e 1550nm, o que corresponde as três janelas de comunicação óptica. A emissão do  $\text{Er}^{3+}$  em torno de 1550nm pertence a terceira janela, uma das mais usadas, o que o torna muito atraente para aplicações ópticas. Na transmissão de sinais a longas distâncias, efeitos de atenuação tornam necessária a utilização de dispositivos a cada 50Km aproximadamente, que alimentam o sinal, mantendo a eficiência da comunicação. Assim, através da dopagem com terras-raras, podem ser elaborados amplificadores ópticos, dispensando conversores eletrônicos que aumentam o custo e prejudicam a eficiência.

Os íons terras-raras possuem a camada 4f blindada pelas camadas 5s e 5p. Assim, as cargas elétricas de átomos vizinhos em um sólido não alteram o comprimento de onda de emissão das transições internas 4f, ou seja, a luminescência independe da matriz. Apenas a estrutura fina do espectro de luminescência sofre ligeira alteração. Desta forma, várias matrizes semicondutoras são utilizadas para dopagem com terras-raras, de acordo com as aplicações tecnológicas a que se destinam. Com o objetivo de se aumentar a eficiência de emissão à temperatura ambiente, semicondutores de “bandgap” (intervalo de energia proibida entre o mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência em um sólido ideal) largo são utilizados por minimizar o “quenching” (rápida diminuição) térmico da

luminescência. Em outras palavras, à medida que se aumenta a temperatura, a emissão perde intensidade. Assim, neste trabalho, recorreu-se a um semicondutor de “bandgap” largo,  $\text{SnO}_2$ .

Dióxido de estanho,  $\text{SnO}_2$ , é um semicondutor óxido de “bandgap” largo de aproximadamente 3,6eV. Defeitos como vacâncias de oxigênio e átomos de Sn intersticiais que são introduzidos durante seu processamento, liberam elétrons para a banda de condução, tornando-o um semicondutor tipo-n. Além de baixa resistividade, em torno de alguns ohm.cm, possui alta transparência na região do visível, maior que 90%, e alta refletividade no infravermelho. A combinação da condutividade com a alta transparência permite sua aplicação como eletrodos transparentes. Este trabalho procura aliar as propriedades luminescentes dos íons terras-raras às propriedades ópticas e elétricas da matriz  $\text{SnO}_2$ .

Em síntese, esta tese está dividida em capítulos que mostram a motivação do trabalho, o processamento, assim como as técnicas de caracterização empregadas e os principais resultados e discussões.

O capítulo 2, de um modo geral, enfatiza a motivação de se sintetizar  $\text{SnO}_2$  dopado com terras-raras, mostrando suas possíveis aplicações. Para a melhor compreensão dos resultados, são feitos breves comentários sobre os princípios físicos envolvidos na luminescência das terras-raras.

No capítulo 3, são mostrados os fundamentos do processo sol-gel, método utilizado para a preparação das amostras. Através deste processo químico, foram preparados amostras na forma de pós (xerogéis) e na forma de filmes-finos.

O capítulo 4 é referente aos princípios físicos envolvidos nas técnicas de caracterizações empregadas para se investigar as propriedades estruturais, ópticas e elétricas, assim como, é apresentada a descrição dos aparatos experimentais utilizados.

Os principais resultados obtidos, bem como as discussões dos mesmos são apresentados no capítulo 5. Nesta parte, os resultados estão divididos de acordo com o tipo de

amostra (xerogel ou filme fino) e a propriedade analisada (estrutural, óptica ou elétrica). Finalizando a tese, o capítulo 6 mostra as conclusões gerais do trabalho.

É fundamental salientar que este trabalho é fruto de uma colaboração de diversos grupos de pesquisas, dentre eles tem destaque o grupo do Prof. Celso V. Santilli, e do Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro, ambos do IQ da UNESP de Araraquara, que auxiliaram tanto na preparação das amostras como em medidas de luminescência; e o grupo da Profª. Dra. Margarida J. Saeki, do Instituto de Biociências de Botucatu – (IBB/UNESP) que também ajudou na síntese do processo sol-gel para a preparação das amostras. As medidas de luminescência em função da temperatura foram feitas no laboratório de Caracterização Óptica da Central de Laboratórios da UNESP/Bauru, coordenado pelos Prof. Dr. Américo S. Tabata e Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira. O trabalho contou ainda com a colaboração do Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro, além do nosso grupo, coordenado pelo Prof. Dr. Luis V. A. Scalvi.

Espero que o trabalho apresentado aqui, sintetize de forma geral a pesquisa feita nos últimos anos e colabore para a futura utilização do material em estudo, SnO<sub>2</sub> dopado com terras-raras, em dispositivos opto-eletrônicos, como por exemplo, dispositivos eletroluminescentes.



## 2 FUNDAMENTOS SOBRE SnO<sub>2</sub> E TERRAS-RARAS

Neste capítulo serão apresentadas considerações sobre a matriz SnO<sub>2</sub>, principalmente em relação a introdução de terras-raras. Sendo assim, será feito um comentário sobre os interesses tecnológicos e a motivação que levaram a execução deste trabalho. Além disso, o capítulo traz fundamentos sobre as propriedades ópticas dos terras-raras e características sobre a matriz dióxido de estanho.

### 2.1 Motivação em se Produzir SnO<sub>2</sub> Dopado com Terras-raras

Há algumas décadas, intensificaram-se as pesquisas em semicondutores dopados com terras-raras, com a finalidade de explorar as propriedades ópticas provenientes da luminescência de transições intra-4f de terras-raras triplamente ionizados introduzidos em matrizes semicondutoras (ENNEM et al, 1983). De acordo com o semicondutor e o lantanídeo (terra-rara) utilizado, diferentes propriedades e aplicações podem ser obtidas. No caso do Er<sup>3+</sup>, a emissão advinda da transição intra-4f entre o primeiro estado excitado <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> e o fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, em aproximadamente 1540nm, coincide com o mínimo de absorção da sílica (SiO<sub>2</sub>), podendo ser usado para comunicação via fibra-óptica (COFFA et al, 1994). Tal transição é independente da matriz hospedeira utilizada (LUMB, 1978). Um exemplo de aplicação desta emissão é a utilização no transporte de sinal entre longas distâncias, sendo produzidos amplificadores ópticos de Er que permitem a realimentação do sinal e conseqüente operação contínua do mesmo (KENYON, 2002).

Outra aplicação é a confecção de mostradores (“displays”) eletroluminescentes, cujo mercado tem se mostrado favorável a investimentos cada vez maiores em pesquisas (PEREA-LOPES; GONZALES-ORTEGA; HIRATA, 2006; TAYLOR; CHURCH; SLUCH, 2007). Para a confecção deste tipo de dispositivo, a investigação do comportamento eletro-

óptico de materiais luminescentes é fundamental. Duas tecnologias promissoras de displays vêm sendo muito estudadas, os “displays” orgânicos emissores de luz (OLED – “organic light emission display”) e os filmes finos eletroluminescentes (TFEL – “Thin Film Electroluminescent”). A meta principal destas tecnologias é a produção de “displays” coloridos, ou seja, cada pixel é formado por uma determinada cor, a qual é controlada pela aplicação de uma voltagem. Atualmente, OLED’s são utilizados em “displays” pequenos, como em celulares, rádios para automóveis entre outros. Já os TFEL, são empregados em diversas aplicações, como na produção de “displays” para uso militar, na medicina e na indústria, onde rugosidade, largo campo visual e vasto intervalo de temperatura de operação são características conhecidas (TAYLOR; CHURCH; SLUCH, 2007). Porém, a tecnologia para aplicações em larga escala com cores completas ainda não foi alcançada. Uma de suas vantagens é a facilidade de manufatura em relação à complexidade de produção de um OLED.

Dentre as várias aplicações de íons terras-raras que têm sido exploradas, como nas industriais, na fabricação de vidros, catalisadores automotivos, ímãs permanentes, e na medicina (MARTINS; ISOLANI, 2005), este trabalho focaliza as propriedades luminescentes.

Várias matrizes semicondutoras vêm sendo utilizadas para a dopagem com  $\text{Er}^{3+}$  e são responsáveis por muitas publicações encontradas na literatura, por exemplo, o Si (BELL et al, 1999; PRIOLO et al, 1993; STIMMER et al, 1996), o Ge (CHANG et al, 1998; CHEN et al, 1995), e o GaAs (CULP et al, 1998; PALMSTROM et al, 1988; TAKAHEI et al, 1997; ZANATTA, 1999;) entre outras. Porém, a introdução das terras-raras nessas matrizes semicondutoras tem um fator negativo, que é o “quenching” da luminescência, ou seja, a eliminação da intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Isto diminui o intervalo de temperatura em que poderia ser aplicado. Este efeito foi observado principalmente em semicondutores de “bandgap” estreito, como o Si (COFFA et al, 1994). Assim, desde a década de 90, a dopagem em semicondutores de “bandgap” largo passou a ser muito atraente,

por exemplo a utilização do GaN de “bandgap” direto (ZAVADA; ZHANG, D.H., 1995), em que a dopagem com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , mostrou emissão de luz eficiente desde o infravermelho até o azul. Assim, a vantagem do uso de semicondutores de “bandgap” largo é a redução de efeitos do “quenching” da temperatura, pois estudos revelam que o “bandgap” do semicondutor é inversamente proporcional ao “quenching” da luminescência (FAVENECC et al, 1989). Neste propósito, a matriz utilizada aqui é o semicondutor tipo-n de “bandgap” largo  $\text{SnO}_2$  (3,6eV), caracterizado também por alta refletividade no infravermelho e transparência no visível, acima de 90% (DIEN; LAURENT; SMITH, 1999; RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). Esta característica de alta transparência combinada com a alta condutividade elétrica é fundamental para a produção de eletrodos transparentes. Desta forma, a combinação de íons terras-raras em semicondutores de “bandgap” largo, conforme citado acima, é de grande interesse para a produção de dispositivos de comunicação óptica, reduzindo efeitos do “quenching” da luminescência (ISHII; KOMURO; MORIKAWA, 2003).

Os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , possuem várias transições que cobrem um vasto intervalo do espectro eletromagnético, desde o visível até o infravermelho, podendo ser utilizados em diversas aplicações opto-eletrônicas, como displays, amplificadores, LEDs, lasers, fibras ópticas entre outras (HOGG; TAKAHEI; TAGUCHI, 1996).

Outro fator importante que se deve mencionar é o tamanho das partículas, o qual influencia diretamente as propriedades ópticas dos materiais em estudo. Embora haja constante discussão da relação entre tamanho dos cristalitos e eficiência quântica, sabe-se que nanocompósitos luminescentes a base de terras-raras são muito explorados na produção de imagens de alta definição, uma vez que a resolução de imagem em tubos de raios catódicos está condicionada ao tamanho das partículas (PENG et al, 2003). Dentre as diversas aplicações de íons terras-raras aqui citadas, a produção de dispositivos eletroluminescentes será abordada no texto a seguir. A eletroluminescência já foi observada para alguns terras-

raras, como Ce e Eu (TANAKA et al, 1987a,b). Um exemplo de dispositivo a base de um filme fino eletroluminescente, pode ser visualizado na Figura 1.

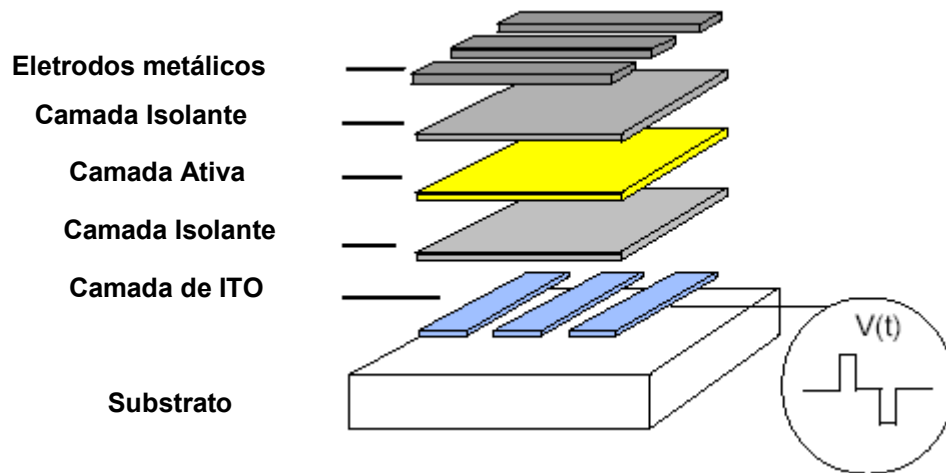


Figura 1: Esquema de um dispositivo de filme fino eletroluminescente. Adaptado de Vij (1998)

Como mostra a Figura 1, são seis camadas basicamente de um dispositivo de filme fino eletroluminescente: um substrato, um eletrodo transparente que pode ser ITO (dióxido de estanho dopado com índio), uma camada isolante, a camada ativa luminescente, outra camada isolante, e outro condutor. A camada isolante é necessária para prevenir altas correntes entre as duas camadas condutoras. A camada ativa é o filme fino que emite luz quando um campo elétrico é aplicado. O eletrodo transparente é importante para a que a luz emitida possa ser visualizada e quantificada (VIJ, 1998).

A eletroluminescência ocorre de duas formas: por injeção e por altos campos. Em eletroluminescência por injeção a luz é emitida por recombinação de portadores minoritários e majoritários através do “bandgap” do cristal. Eletroluminescência por altos campos consiste da excitação de centros luminescentes por portadores majoritários acelerados sob ação de forte campo elétrico com energia da ordem de 1 a 2 MeV/cm. Este campo pode ser contínuo ou alternado.

Um aspecto importante da eletroluminescência de altos campos é a natureza do processo de excitação. Existem duas maneiras para os portadores de carga excitarem os dopantes:

- \* excitação direta por impacto (inelástico), ou
- \* excitação indireta ( o portador de carga incidente excita um centro do tipo aceitador-doador, que subseqüentemente recombina), e a energia de recombinação é transferida para um centro luminescente próximo.

Até onde as interfaces são ativas, injeção de tunelamento ou ionização de campo termo assistidas (emissão Schottky) de níveis profundos são os principais processos possíveis de geração de portadores. Estes dois processos são também possíveis no volume (“bulk”), assim como emissão Poole-Frenkel, que é o análogo do “bulk” para emissão Schottky. Em síntese, a liberação de cargas aprisionadas em estados interfaciais é o principal mecanismo de geração de portadores. Baseando-nos nestas propriedades de dispositivos eletroluminescentes, e nas propriedades elétricas e ópticas dos filmes de SnO<sub>2</sub> dopados com terras-raras, o objetivo aqui é contribuir para o desenvolvimento da camada ativa de um TFEL. A matriz em estudo quando dopada torna-se um isolante elétrico e conserva sua transparência, condições necessárias para a produção deste tipo de dispositivo. Assim, o estudo das propriedades elétricas, que serão apresentados no decorrer deste trabalho, são importantes para se entender os mecanismos de excitação elétrica de centros luminescentes.

## **2.2 Propriedades Ópticas de Íons Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>**

Os dopantes em estudo pertencem a série dos lantanídeos, sendo também conhecidos como terras-raras. Esses elementos não possuem o preenchimento completo da camada 4f (BLASSE; GRABMAIER, 1994). A configuração eletrônica destes elementos é

equivalente a configuração do Xe mais  $n$  elétrons da camada 4f, com  $n$  variando de 1 a 14. Em seus estados triplamente ionizados, as terras-raras possuem a configuração  $4f^n 5s^2 5p^6$ , onde o número de elétrons da camada  $4f^n$  varia de 1 para  $Ce^{3+}$  até 13 para  $Yb^{3+}$ . Assim,  $Er^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  possuem as seguintes configurações:  $[Xe]4f^{11}$ ,  $[Xe]4f^6$  e  $[Xe]4f^{13}$ , respectivamente (KENYON, 2002). A camada 4f é fortemente blindada pelas camadas 5s e 5p, as quais são maiores radialmente. Assim, tal camada é protegida do campo elétrico de átomos vizinhos, e o efeito desse campo elétrico sobre elétrons 4f é pequeno. Outra consequência da pequena influência do campo cristalino é que os níveis de energia dos íons terras-raras não variam com a matriz hospedeira (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

A localização de um elétron em um certo estado atômico é feita por 4 números quânticos,  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  que descrevem o “endereço” do elétron no espaço tridimensional, e  $m_s$ , que descreve a orientação espacial do seu spin. A energia é determinada pelo número quântico principal  $n$ . O número quântico azimutal  $l$  é um número inteiro com valores que variam entre 0 e  $n - 1$ ; e determina o momento angular. A orientação do momento angular é descrita pelo número quântico magnético,  $m_l$ , que tem  $2l + 1$  valores possíveis entre  $-l$  e  $+l$ . Finalmente, o número quântico do spin  $m_s$ , que pode tomar os valores de  $+1/2$  ou  $-1/2$  (LEVINE, 1991).

No caso dos terras-raras, como se trata de átomos multieletrônicos, as interações coulombicas são fundamentais para descrever os estados de energia, além de correções referentes a interações do momento angular de spin e momento angular do orbital (acoplamento spin-órbita), entre outras, são também consideradas nesses elementos (EISBERG, RESNICK, 1979). Os momentos angulares de spin individuais dos elétrons constituem o momento angular de spin total (S). Da mesma forma, é constituído o momento angular orbital total (L). Devido a interação coulombica, os estados de energia de uma mesma configuração dependem dos valores de S e L, e são degenerados em  $(2S+1)$  estados, sendo representados por  $^{2S+1}L$ . A interação spin-órbita forma o momento angular total  $J = S + L$ .

Este acoplamento promove a degenerescência dos níveis  $^{2S+1}L$  em um conjunto de multipletos  $^{2S+1}L_J$  (notação usada em espectroscopia) (KENYON, 2002).

Assim, o preenchimento da camada 4f pode ser explicado pela regra de Hund, que diz que o estado com os valores máximos de número quântico de Spin (S) e de número quântico orbital (L), possui a menor energia. Além disso, devido ao acoplamento spin-órbita, os termos são subdivididos em níveis  $J = L + S, L + S - 1, \dots (L - S)$ . Nesta interação L-S, o estado de menor energia é aquele que tem valores máximos de S e L. Se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo será dado por  $J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max}$ . Caso contrário,  $J = J_{\min} = |L_{\max} - S_{\max}|$  (LUMB, 1978; KENYON, 2002). Esta é uma maneira simples de calcular o estado fundamental e o número possível de configurações  $^{2S+1}L_J$  dos íons. A Tabela 1 traz o preenchimento da camada 4f dos íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , de acordo com a regra de Hund.

Tabela 1: Preenchimento da camada 4f de acordo com a regra de Hund

$\text{RE}^{3+}$	conf eletr	$m_l$							$S^a$	$L^b$	$J^c$	$^{2S+1}L_J^d$
		-3	-2	-1	0	1	2	3				
$\text{Eu}^{3+}$	$4f^6$	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	$^7F_0$
$\text{Er}^{3+}$	$4f^{11}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$
$\text{Yb}^{3+}$	$4f^{13}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$

<sup>a</sup>  $S = |\sum m_s|$  com  $m_s = +1/2$  (↑) ou  $m_s = -1/2$  (↓).

<sup>b</sup>  $L = |\sum m_l|$

<sup>c</sup>  $J = |L - S|$  (até a metade da camada preenchida),  $J = L + S$  (outro caso)

<sup>d</sup> Estado fundamental de acordo com a regra de Hund

A Figura 2 mostra os níveis de energia dos íons  $\text{Er}^{3+}$  obtidos a partir das correções do estado  $4f^1$  pelas interações coulombiana residual e spin-órbita. O estado fundamental do íon  $\text{Er}^{3+}$  é 4 vezes degenerado ( $^4I$ ), e devido a interação spin-órbita há uma subdivisão em 4 multipletos  $^4I_{15/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ . A figura mostra ainda o desdobramento do nível  $^{2S+1}L_J$  em  $2J + 1$  níveis, devido ao fraco campo eletrostático externo gerado pelo sólido, efeito Stark (LEVINE, 1991).

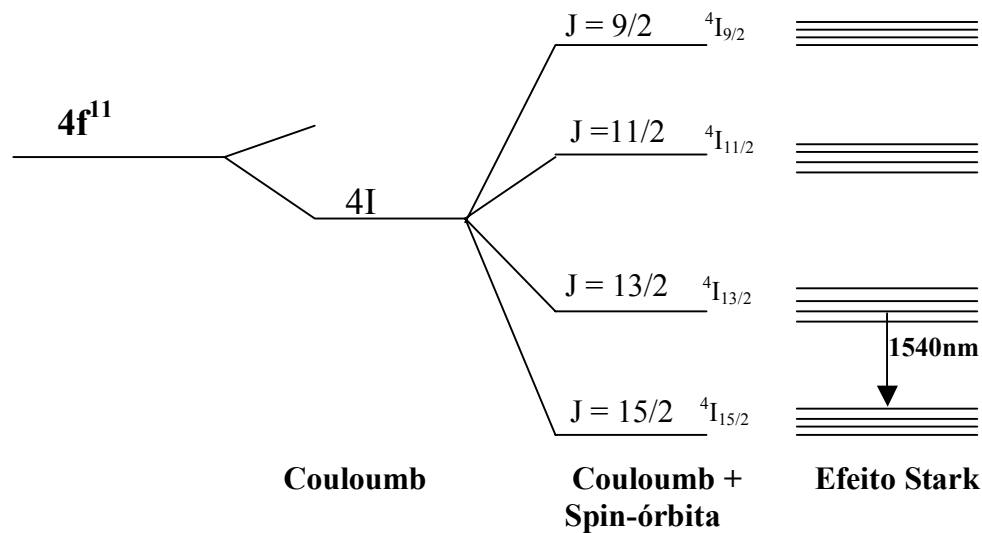


Figura 2: Diagrama com o desdobramento do estado fundamental do íon  $\text{Er}^{3+}$  corrigido pela interação Coulombiana residual, acoplamento Spin-Órbita e efeito Stark. O número de estados degenerados devido ao efeito Stark é meramente ilustrativo.

Baseado na regra de Hund para o preenchimento da camada  $4f$ , a Figura 3 mostra os principais níveis de energia dos íons terras-raras  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , em estudo neste trabalho.



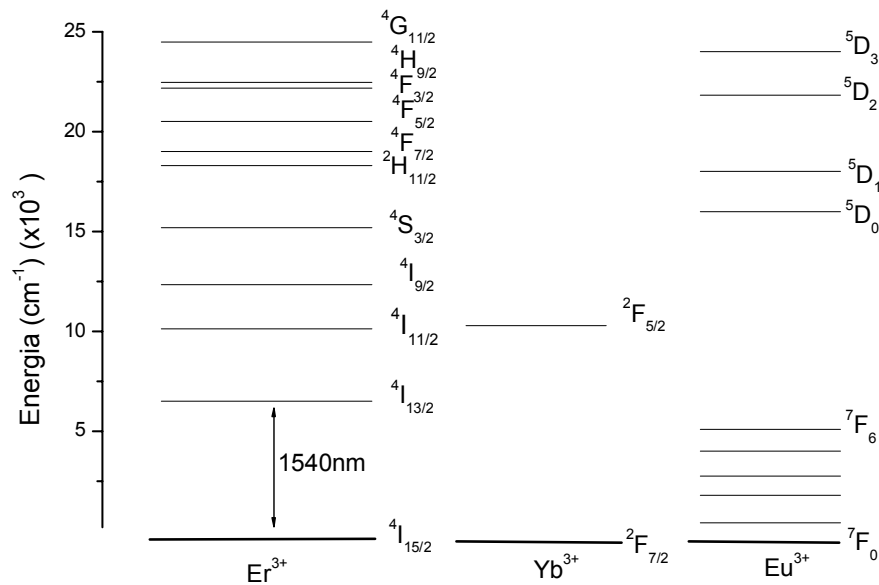


Figura 3: Níveis de energia dos íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Adaptado de Dieke (1968)

Como pode ser visto na Figura 3, tanto os íons  $\text{Er}^{3+}$  quanto  $\text{Eu}^{3+}$  possuem várias transições num vasto intervalo do espectro eletromagnético, desde o visível até o infravermelho. Destaca-se para o  $\text{Er}^{3+}$  a transição do primeiro estado excitado  $^4\text{I}_{13/2}$  para o fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ , por coincidir com o mínimo de absorção de fibras ópticas a base de sílica (COFFA et al, 1994), conforme já mencionado. Quanto ao  $\text{Eu}^{3+}$ , o nível  $^5\text{D}_0$  não-degenerado é o principal nível de onde ocorrem emissões. Geralmente, as emissões ocorrem principalmente para os níveis  $^7\text{F}_J$  ( $J=0,1,2,3,4$ ), correspondendo ao intervalo entre 570 – 720nm (BRITO et al, 1997). Quanto ao Itérbio (Yb), este apresenta uma única transição intra-4f, ao redor de 980nm, sendo muito utilizado como sintetizador em processos de transferência de energia (SILVA et al, 1999; MORAIS et al, 2002).

### 2.2.1 Regras de Seleção

Pelas leis da Mecânica Quântica, transições entre estados 4f são proibidas pelas regras de seleção de paridade, ou seja, as transições intraconfiguracionais 4f são proibidas. No entanto, em um sólido, o campo cristalino influi na ocorrência de transições entre níveis de energia diferente, podendo quebrar essas regras de seleção (VIJ, 1998).

Através da mecânica quântica é possível determinar as regras de seleção para as transições eletrônicas. Estas regras especificam quais transições tem taxas tão pequenas que não podem ser observadas normalmente. A descrição mais simples de uma distribuição de carga do átomo que pode estar oscilando é a de um momento de dipolo elétrico. Assim, considera-se o átomo como um sistema oscilante, com elétrons de carga  $e$  situado a uma distância  $r$  do centro do núcleo. O produto  $e \cdot r$  define o momento de dipolo elétrico  $p$ , ou seja,  $p = er$ , que sofre perturbações do campo cristalino em um sólido (LEVINE, 1991). Por meio do momento de dipolo elétrico, pode-se descrever a taxa de transição entre níveis de energia. A função de onda que descreve o átomo em uma transição é uma mistura de funções de onda associada a dois estados, correspondentes a dois níveis de energia  $E_2$  e  $E_1$ , e estando o átomo numa mistura entre dois estados como em uma transição, sua distribuição de carga oscila exatamente na frequência do fóton emitido,  $\nu = (E_2 - E_1)/h$ . Considerando estes estados finais e iniciais descritos por  $\psi_f$  e  $\psi_i$ , tem-se o elemento de matriz do momento de dipolo elétrico entre estes estados, defino como (EISBERG; RESNICK, 1979):

$$P_{fi} = \left| \int \psi_f^* e r \psi_i dr \right| \quad (1)$$

São as propriedades de simetria das autofunções no elemento de matriz as responsáveis pela regras de seleção, a qual considera a paridade das autofunções. Para que

ocorram transições por dipolo elétrico, a paridade da função final deve ser diferente da paridade da autofunção inicial. A paridade das funções de onda atômicas é dada pelo número quântico orbital  $l$ , através da relação  $(-1)^l$  (LEVINE, 1991). Assim, se o número quântico orbital  $l$  é par, a função de onda  $\psi$  será par, e se  $l$  for ímpar,  $\psi$  será ímpar. O elemento de matriz dado na equação 1 possui paridade ímpar. Se as funções de onda  $\psi_f$  e  $\psi_i$  são ambas pares ou ímpares, o integrando terá paridade ímpar e será igual a zero, ou seja, e a taxa de transição  $P$  é igual a zero. Portanto, transições por dipolos elétricos são proibidas quando  $\psi_f$  e  $\psi_i$  possuem a mesma paridade, em outras palavras quando  $\Delta l = 0$  ou  $\pm 2$ . E são permitidas quando  $\Delta l = \pm 1$ , pois o elemento de matriz  $P_{fi}$  é diferente de zero. No caso do íon  $\text{Er}^{3+}$  a emissão em aproximadamente 1540nm é originada na transição entre estados  $4f$  onde,  $l = 4$ , sendo portanto proibida a transição intra- $ff$ , pois  $\Delta l = 0$ .

Por outro lado, se uma transição é proibida pela emissão de radiação por um momento de dipolo elétrico oscilante, ela é permitida por um momento de dipolo magnético oscilante, porém, possui probabilidade de ocorrer em até 4 ordens de magnitude menor que transições por dipolo elétrico. Assim, transições por momento de dipolo são permitidas quando  $\Delta l = 0, \pm 2$ , e não necessitam da influência do campo cristalino (EISBERG; RESNICK, 1979).

Em um sólido, as interações dos íons livres da camada  $4f$  com o campo cristalino têm um papel importante nas transições entre os níveis de energia nos terras-raras. Ao longo dos anos, foi observado que as transições intra- $4f$  ocorrem principalmente por dipolos elétricos, embora a regra de seleção proíba transições entre estados de mesma paridade. Porém, Judd (1962) e Ofelt (1962) explicaram a ocorrência de tais transições pela mistura de estados de paridade oposta, decorrente da influência do campo cristalino dos átomos vizinhos, possibilitando a transição. Considerando as influências do campo cristalino e interações Spin-órbita, as regras de seleção para as transições intra- $ff$  por meio de dipolos elétricos passam a

ser permitidas na ausência de simetria de inversão, e tem-se as seguintes regras de seleção (VIJ, 1998):

$\Delta J \leq 6$ , mas se um dos níveis é  $J = 0$ , então  $\Delta J = 2, 4, 6$ .

$\Delta L \leq 6$

$\Delta S = 0$

A transição por dipolo elétrico ao redor de 1540nm do  $\text{Er}^{3+}(^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$  se encaixa nesta explicação, pois esta transição ganha alguma intensidade devido a interação com o campo cristalino.

E para as transições por dipolos magnéticos, tem-se as seguintes regras de seleção (VIJ, 1968):

$\Delta J = 0, \pm 1$ , mas transições  $0 \leftrightarrow 0$  são proibidas

$\Delta L = 0$

$\Delta S = 0$

A simetria local do campo cristalino determina as regras de seleção. Componentes diferentes do campo do cristal, que estão presentes quando íons terras-raras ocupam um sítio cristalográfico sem simetria de inversão, misturam uma pequena quantidade de funções de onda de paridade oposta (como 5d) nas funções de onda 4f. Desta maneira, transições 4f obtêm pelo menos alguma intensidade. Espectroscopistas costumam explicar o assunto dizendo que as transições proibidas 4f-4f adquirem alguma intensidade das permitidas 4f-5d (LUMB, 1978).

Se existir centro de inversão, as transições dipolares elétricas são proibidas, pois possuem a mesma paridade, ao passo que se não existir tais centros, as transições são determinadas pela simetria. De forma análoga, transições dipolares magnéticas são proibidas quando existe centro de inversão entre transições de estados de paridades diferentes, enquanto

que se a simetria não tem centro de inversão, as regras de seleção são determinadas pelo grupo de simetria local do íon no cristal (VIJ, 1198; LUMB, 1978).

### 2.3 Considerações sobre SnO<sub>2</sub> Obtido pelo Processo Sol-gel e a dopagem com Terras-raras

Dióxido de estanho é um semicondutor de “bandgap” largo que se cristaliza na estrutura tetragonal rutilo. Sua cela unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio, com número de coordenação 6:3 (BATZILL; DIEBOLD, 2005), de acordo com a Figura 4.

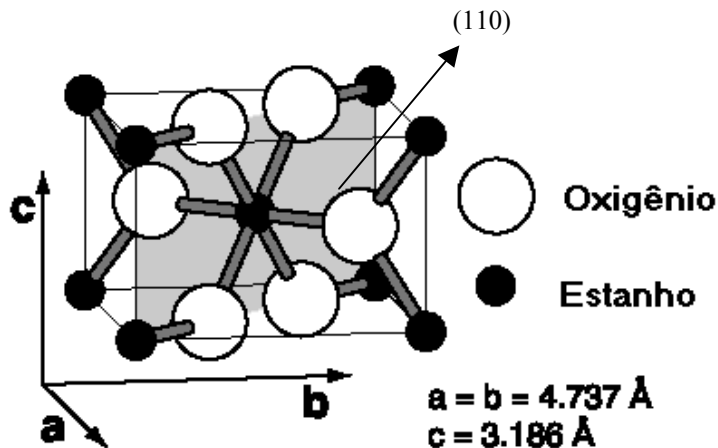


Figura 4: Esquema da cela unitária tetragonal de SnO<sub>2</sub> (estrutura rutilo). Estão indicados os parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e o plano (110), o qual está em destaque na cor cinza. Esferas brancas representam átomos de oxigênio e pretas, átomos de estanho.

Na Figura 4 o plano (110) está em destaque, sendo energeticamente favorável e dominante em filmes e cerâmicas a base de SnO<sub>2</sub>. A estrutura do rutilo na direção (110) é constituída de uma região neutra com três planos de camadas empilhadas, (O), (2Sn + 2O) e

(O), com cargas iônicas de 2-, 4+, e 2-, respectivamente na superfície da cela. Termodinamicamente, é a superfície mais estável, pois não ocorre a formação de momentos de dipolo magnético na rede e as ligações são, em sua maioria, entre cátions e ânions. Por isso é chamada superfície estequiométrica (LANTTO; RANTALA,T.T.,RANTALA,T.S., 2001)

O SnO<sub>2</sub> é amplamente usado devido suas propriedades físicas e químicas. Filmes de SnO<sub>2</sub> são caracterizados por baixa resistividade, chegando a ser da ordem de alguns ohm.cm, tendo então, boa condutividade elétrica. Como mencionado, possui alta transparência na região do visível, acima de 90%, e alta refletividade na região do Infravermelho (DIEN; LAURENT; SMITH, 1999). A combinação desta alta transparência e condutividade permite sua utilização como eletrodos transparentes. Dióxido de estanho é um semicondutor de “bandgap” largo, aproximadamente 3,6eV, o que em princípio resultaria em baixa condutividade em sua forma pura. A alta condutividade observada em filmes de SnO<sub>2</sub> é decorrente da formação de vacâncias de oxigênio ou presença de átomos de Sn intersticiais durante o processamento. Nestes dois casos, elétrons são liberados para a banda de condução, tornando o material, um semicondutor tipo-n. Assim, as propriedades elétricas dependem de desvios da composição estequiométrica e concentração de átomos de Sn intersticiais (MESSIAS et al, 1998).

Sendo assim, vacâncias de oxigênio ou Sn intersticial são sítios doadores em SnO<sub>2</sub>, o qual pode ser usado como eletrodo transparente ou um sensor de gás (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) (FONTANESI et al, 1998). A condutividade pode ser alterada através do processo de dopagem. Neste trabalho, foram introduzidos íons de valência +3. Então, considerando que o íon Sn<sup>4+</sup> é substituído por um terra-rara triplamente ionizado como Er<sup>3+</sup>, este não é capaz de fazer as quatro ligações que o Sn fazia, pois ele só tem três elétrons de valência, assim um elétron adicional é aceito para formar as quatro ligações ao redor do Er deixando uma ligação incompleta, e uma carga positiva é criada na banda de valência (buraco). Neste caso, o íon

$\text{Er}^{3+}$  agiria como um aceitador e tal dopagem levaria a um alto grau de compensação de carga com os elétrons já existentes, tornando um semiconductor compensado de alta resistividade.

Além dos átomos dopantes, o próprio oxigênio tem um papel muito importante na condutividade dos filmes, pois quando está presente no contorno de grão, o oxigênio reduz a concentração de portadores livres, visto que aprisiona elétrons. Isto torna a camada de depleção ao redor da barreira de potencial do contorno de grão larga (SCALVI et al, 2001). Devido a esta influência de oxigênio, algumas variações nas propriedades ópticas e elétricas ocorrem nestes filmes, decorrentes de tratamentos em ar, como reportados (SCALVI et al, 1998; FONTANESI et al, 1998).

A interação de gases com óxidos metálicos muda as propriedades elétricas de filmes de  $\text{SnO}_2$  (YAMAZOE et al, 1979). A adsorção de oxigênio na superfície e contorno de grão remove elétrons da banda de condução, aumentando a resistividade. Considera-se a estrutura de  $\text{SnO}_2$  obtido por sol-gel como um aglomerado de cristalitos, cada um se comportando como um semiconductor tipo-n onde as vacâncias de oxigênio agem como doadores de elétrons. Assim, a adsorção de oxigênio forma um espaço de carga associado a uma barreira de potencial, diminuindo a mobilidade eletrônica e conseqüentemente a condutividade. A altura destas barreiras depende da concentração de oxigênio adsorvido, e suas reações com elétrons e buracos influenciam na condutividade do material. Assim, por exemplo, após excitação óptica com geração de pares elétron-buraco, reações destes portadores com espécies de oxigênio na superfície e contorno de grão ocorrem, conforme mostram as equações 2 e 3 (MESSIAS et al, 1999):



onde  $O_{\text{ads}}^-(\text{SnO}_2)$  representam átomos de oxigênio adsorvidos, carregados negativamente;  $O_2$  representam espécies gasosas de oxigênio e  $\text{SnO}_{2-x}$  representa o filme não estequiométrico de dióxido de estanho.

Estas reações acontecem simultaneamente, no entanto, desde que o sistema esteja imerso em vácuo, a reação 2 tem probabilidade muito menor de ocorrer, já que o oxigênio gasoso é continuamente eliminado do sistema pela bomba de vácuo; aumentando a probabilidade de ocorrer a reação 3 mais facilmente. Como consequência tem-se um excesso de elétrons, o que propicia um aumento da condutividade. Portanto, a eliminação de oxigênio da superfície e do contorno de grão propicia um aumento na concentração de elétrons livres, aumentando a condutividade tipo-n no material.

### 2.3.1 Aplicações de $\text{SnO}_2$

Entre os materiais óxidos e condutores transparentes,  $\text{SnO}_2$  pode ser usado em diversas aplicações, tais como em células eletrocromáticas, eletroluminescentes, tubos de imagem, assim como em dispositivos fotovoltaicos e mostradores de cristal líquido (RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998), e ainda na proteção de células fototérmicas, realizando a conversão da radiação solar em aquecimento (KAMBE et al, 2006).

A utilização como sensores de gás (WATSON; IHOKURA; COLES, 1993) é a aplicação mais conhecida deste material, onde é comumente preparado na forma de cerâmica, sinterizada num substrato geralmente de alumina. A base de funcionamento do dispositivo é a variação da condutividade do  $\text{SnO}_2$  na presença do gás que se quer detectar. Em ar, o oxigênio é adsorvido sobre a superfície de  $\text{SnO}_2$  sob a forma de íons ( $O_2^-$ ,  $O^-$  ou  $O^{2-}$ ), aumentando a resistividade do material. Contudo, na presença de um gás combustível, o oxigênio adsorvido reage com o gás, liberando elétrons para a banda de condução e consequentemente



aumentando a condutividade elétrica. No caso de um sensor eletrônico com alarme, na presença de gás, um alarme é disparado quando a resistência do sensor diminui. Vários tipos de sensores são fabricados, sendo que as condições de deposição dos filmes e tamanho dos cristalitos influem na seletividade, sensibilidade e tempo de resposta do sensor.

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. Vários estudos vêm sendo realizados neste material com o intuito de promover sua aplicação industrial (BUENO; VARELA; LONGO, 2007). Desta forma, são investigados diferentes dopantes e condições de tratamento térmico durante a síntese (CASSIA-SANTOS et al, 2005). Tal aplicação é muito útil em indústria de distribuição de energia elétrica, como elemento de proteção contra transientes de tensão em circuitos.

Neste trabalho, de acordo com a discussão na seção 2.1, busca-se compreender as propriedades elétricas e ópticas de íons terras-raras, especialmente  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz dióxido de estanho, com o objetivo de aliar as propriedades elétricas e ópticas da matriz com as luminescentes dos terras-raras. O objetivo é contribuir para que, a médio prazo, sejam criadas as condições necessárias para a produção de dispositivos eletroluminescentes a partir de filmes finos de  $\text{SnO}_2$  dopados com terras-raras.

### **3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS**

As amostras estudadas neste trabalho foram feitas usando suspensões coloidais elaboradas pelo processo sol-gel, e então depositadas na forma de filmes finos pela técnica de emersão (“dip-coating”). Além disso, foram preparadas amostras na forma de xerogéis. Este capítulo mostra as principais etapas envolvidas no processamento das amostras

#### **3.1 Processo Sol-Gel**

O processo sol-gel é um processo químico usado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol, e subsequentemente a formação uma rede tridimensional, gel. Os precursores, ou compostos iniciadores, em um processo sol-gel são submetidos a uma série de reações de hidrólise e condensação, promovendo a gelatinização da solução. Estas reações ocorrem muitas vezes simultaneamente e dependem de fatores como o pH e temperatura, que determinam a repulsão entre as partículas e a estabilidade das suspensões coloidais. A suspensão coloidal (sol) é composta por partículas tão pequenas (1 a 1000nm) que forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como atração de Van der Waals (BRINKER; SCHERER, 1990). Da transição de um sol para um gel origina-se a expressão sol-gel. Esta transição pode ser melhor visualizada acompanhando as transformações na Figura 5.

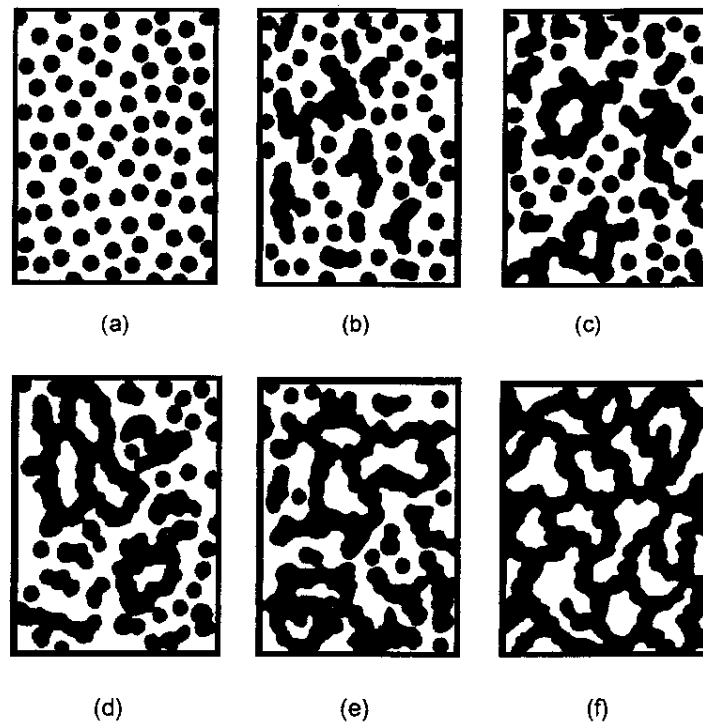


Figura 5 - Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel. Em (a) o sistema é formado por partículas coloidais dispersas (sol), as quais se ligam formando pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel (b e c). As cadeias crescem até ser atingido o ponto de gel (d). O crescimento contínuo ocupa todo o volume (e-f). Adaptado de Rizzato, 1999.

Como é visualizado na Figura 5, inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol), que resultam da polimerização do monômero (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de microgel, onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão, e portanto não decantam (c). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e - f) (RIZZATO, 1999).

A seguir será mostrado o método utilizado para a preparação das suspensões coloidais (sol), fundamentais para a deposição de filmes finos e produção de xerogéis.

### 3.2 Suspensões Coloidais

Foram preparadas suspensões coloidais de  $\text{SnO}_2$  não dopado e de  $\text{SnO}_2\text{:Er}$ ,  $\text{SnO}_2\text{:Eu}$  e  $\text{SnO}_2\text{:Er,Yb}$ . Tais suspensões foram processadas a partir de uma solução aquosa de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,5 molar). Para promover a dopagem com Er, foi adicionada a quantidade desejada de  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sob agitação com uma barra magnética. Para o caso da dopagem com Eu, foi dissolvido óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) em HCl 1 molar, para posterior adição à solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,5 molar). Em ambos os casos, foi adicionado  $\text{NH}_4\text{OH}$  até elevar o pH a 11 para promover as reações de hidrólise e condensação, formando a rede de  $\text{SnO}_2$ . O precipitado adquiriu uma cor branca, sendo a seguir colocado em membranas permeáveis, mais conhecidas como “saquinhos” ou tubos de diálise. A suspensão foi submetida à diálise contra água destilada por aproximadamente 10 dias, para eliminação de íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Isto ocorre pelos poros dos saquinhos de diálise, que são maiores que esses íons. Este procedimento leva a uma suspensão (sol) estável de  $\text{SnO}_2$  não dopado,  $\text{SnO}_2\text{:Er}$  ou  $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ . Amostras de  $\text{SnO}_2\text{:Er,Yb}$  foram processadas apenas na forma de xerogéis, o que será discutido na próxima seção.

### 3.3 Xerogéis

Da própria palavra xerogel, “xero” significa secar. Daí, pode-se de maneira simples, assumir que xerogel é simplesmente um gel que foi seco sob condições normais de temperatura e pressão. Depois de concluída a secagem, o xerogel tem seu volume reduzido de um fator de 5 a 10 comparado ao gel original (BRINKER; SCHERER, 1990). Durante a remoção do solvente, as tensões superficiais criadas no gel causam o entrelaçamento da rede.

Neste trabalho, os xerogéis foram obtidos simplesmente através da secagem das suspensões coloidais à temperatura ambiente. Este procedimento foi feito retirando os tubos de diálise que estavam em água destilada e colocando-os para secar em ar. Depois de aproximadamente uma semana de secagem, todo o solvente foi evaporado, formando-se a estrutura do xerogel. A seguir, o pó (xerogel) foi tratado termicamente a 1000° C durante 6 horas para utilização em medidas de luminescência. Assim, foram obtidos xerogéis de SnO<sub>2</sub> não dopado, SnO<sub>2</sub>:Er e SnO<sub>2</sub>:Eu. A codopagem com Er e Yb em SnO<sub>2</sub> foi feita apenas na forma de xerogéis, adicionando-se ao xerogel de SnO<sub>2</sub>:Er uma solução aquosa de YbCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. A mistura foi mantida em repouso à temperatura ambiente por 72h até a eliminação do solvente. Assim, obteve-se xerogéis de SnO<sub>2</sub>:Er,Yb, sendo respeitada a razão de 1:1 entre Er e Yb.

### **3.4 Filmes Finos**

Nesta pesquisa foi utilizada a técnica “dip-coating” para a deposição de filmes finos. Este método se caracteriza pela imersão e emersão de um substrato a uma velocidade controlada, na suspensão coloidal. A medida que a suspensão é arrastada com o substrato, ocorre um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva inicialmente a formação de uma camada de gel constituída pelas partículas coloidais. Com o decorrer da secagem é formada uma camada sólida. A Figura 6 mostra as etapas do processo de dip-coating: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação.

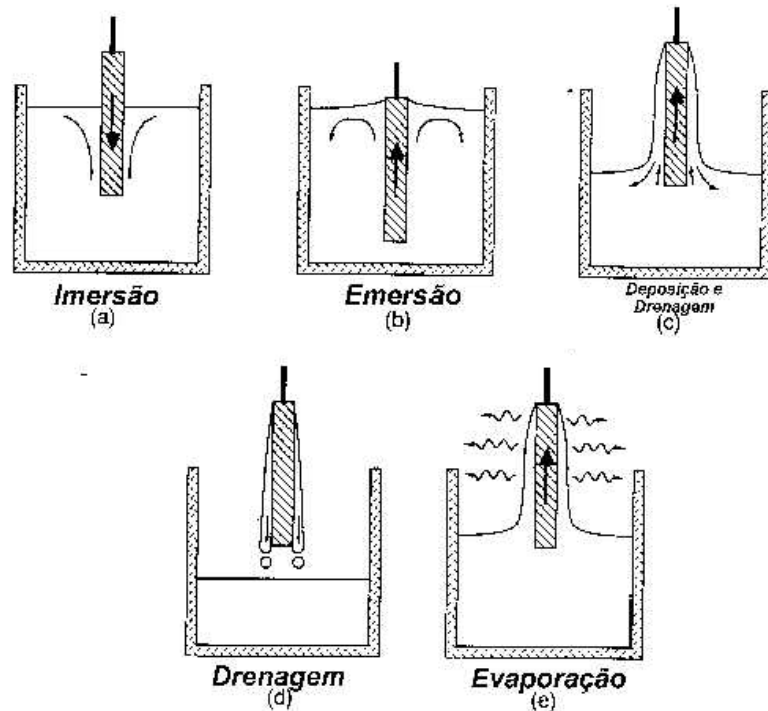


Figura 6: Estágios durante a formação de filmes finos através da técnica dip-coating (BRINKER; SCHERER, 1990).

As etapas de imersão e emersão ocorrem sequencialmente, enquanto os três últimos passos, deposição, drenagem e evaporação ocorrem simultaneamente. Esta é uma técnica de simples manuseio que permite um fácil controle da espessura dos filmes, além de ser um processo barato. Contudo, uma das desvantagens é a formação de filmes muito porosos, o que pode diminuir sua condutividade elétrica. De uma maneira geral, controlando-se alguns parâmetros durante a deposição dos filmes, pode-se controlar facilmente a espessura. Por exemplo, quanto maior a velocidade de emersão, maior é a espessura dos filmes. Daí a importância de se ter um bom controle dos parâmetros de deposição. Visando aumentar a viscosidade dos filmes, e chegar a uma determinada espessura com um menor número de mergulhos (“dips”), as suspensões coloidais foram concentradas, eliminando cerca de 70% do meio dispersante, água. A deposição de filmes finos foi feita sobre lâminas de vidro de espessura variando de 0,8 a 1,1mm. As lâminas foram mantidas em solução detergente 10% (EXTRAM MA NEUTRO da MERCK) durante 24h para limpeza. A seguir

foram lavadas com água destilada e secadas em estufa a 50°C. A deposição foi feita a uma velocidade de emersão de 10cm/min. Entre cada camada de depósito a amostra foi gelatinizada em ar por 20min, e então calcinada a 400°C por 10min, também em ar. Este procedimento foi repetido até se atingir o número de camadas desejadas (geralmente 10). Este procedimento promove a deposição de camadas homogêneas, e conseqüentemente, a produção de filmes menos porosos e transparentes. Ao final da deposição do número de camadas desejadas, foi feito o tratamento térmico a 550°C em ar durante 1 hora. A Figura 7 ilustra as etapas do processo de deposição de filmes finos.

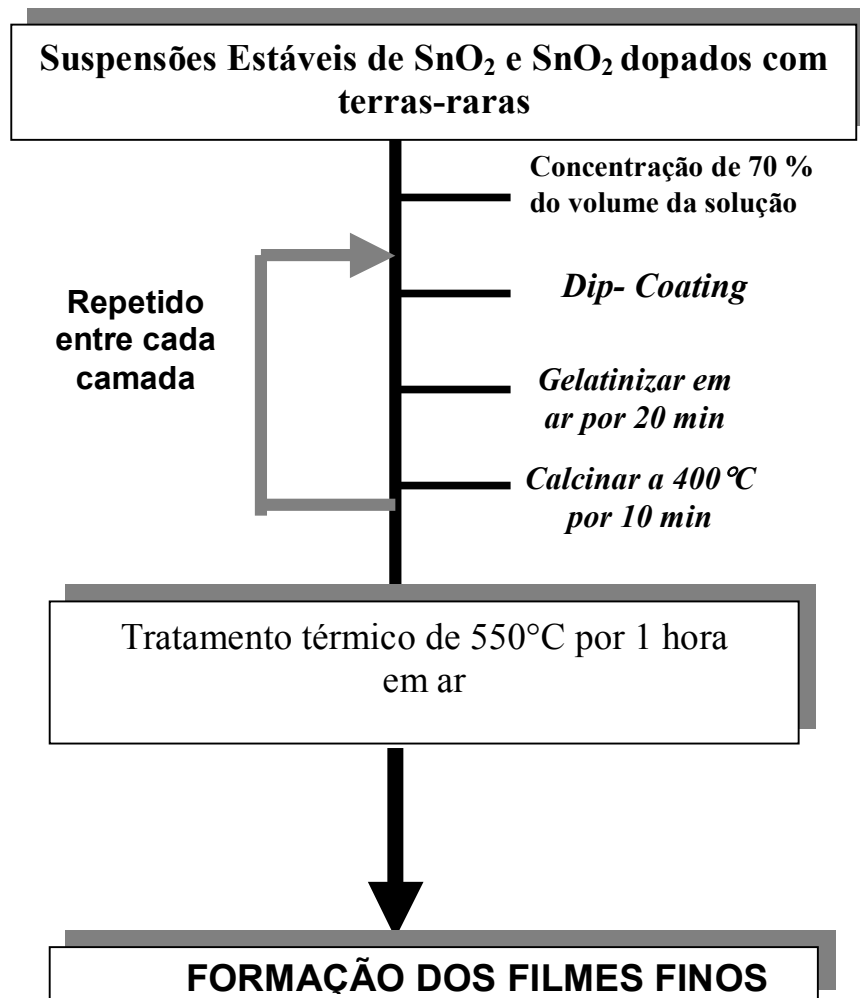


Figura 7: Etapas da deposição de filmes finos de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com terras-raras

Para a realização de medidas de caracterização elétrica, foram depositados eletrodos do metal In através da técnica de evaporação resistiva, em uma evaporadora Edwards Auto 306 em um vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Torr. As dimensões dos eletrodos usados foram padronizadas com uma “máscara de sombra” e são de 7mm de comprimento por 5mm de distância entre contatos, como pode ser visto na Figura 8. Ainda nesta figura, é mostrada uma fotomicrografia da seção transversal de um filme de  $\text{SnO}_2\text{:Eu}$  com 15 camadas, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), estimando-se uma espessura de aproximadamente 400nm.

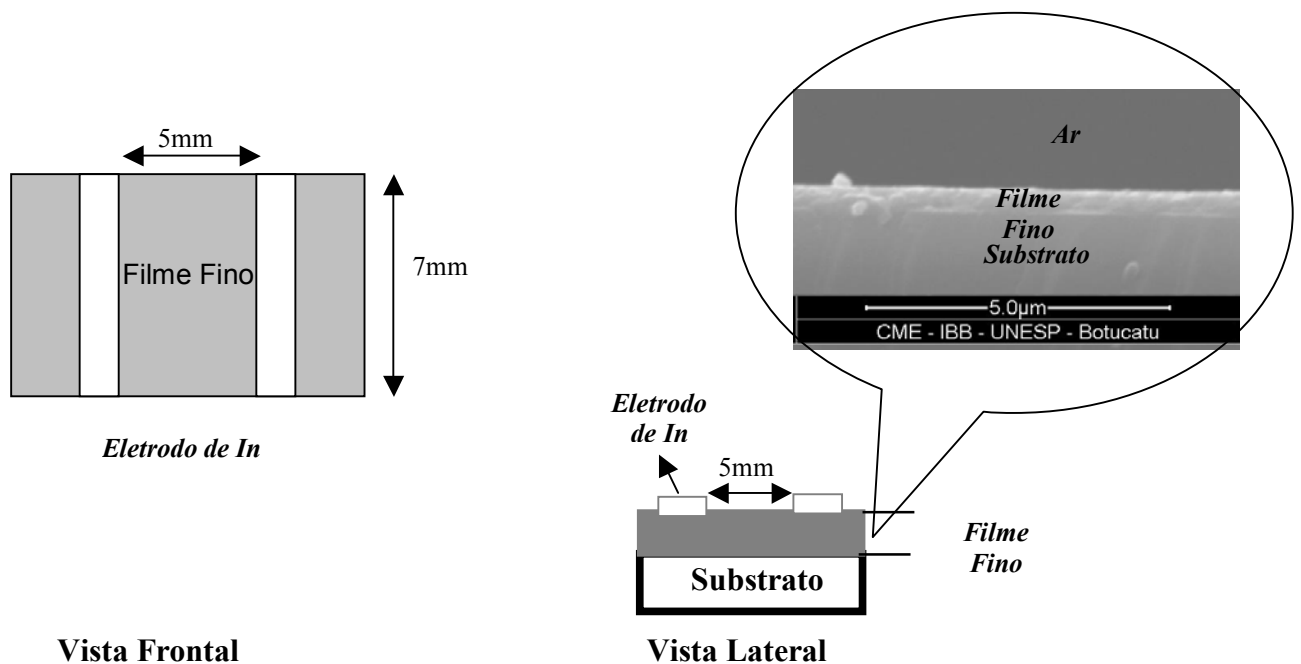


Figura 8: Representação esquemática da vista frontal e lateral de um filme fino de  $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ . Na vista lateral, pode ser observada uma ampliação da interface entre o filme e o substrato, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pela qual é estimada a espessura do filme.



Após a deposição dos eletrodos, foi feito ainda um tratamento em ar a 150°C por 20min para promover a difusão do metal In nos filmes finos, evitando assim características não-lineares específicas dos contatos, em curvas de corrente x voltagem, decorrentes de barreiras de potencial Schottky na interface metal-semicondutor (SZE, 1985).

## **4 PRINCÍPIOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES EMPREGADAS**

Este capítulo busca explicar, em linhas gerais, a metodologia dos experimentos utilizados para a caracterização estrutural, óptica e elétrica das amostras. Será dada uma ênfase sobre os princípios físicos envolvidos em medidas de difração de raios X, bem como nas medidas de fotoluminescência. Com relação às propriedades elétricas, será apresentado um modelo de captura de elétrons, que permite estimar a barreira de energia necessária que os elétrons fotoexcitados devem ultrapassar para decaírem ao nível de defeito. A compreensão das propriedades estruturais e elétricas direciona o estudo das propriedades ópticas, o que possibilita o avanço da pesquisa no sentido da principal motivação deste trabalho, que é a compreensão mecanismos de excitação óptica e elétrica, para se obter emissão de luz eficiente dos centros terras-raras na matriz dióxido de estanho.

### **4.1 Caracterização Estrutural**

Para a obtenção das curvas de DRX, foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo D/MAX 2100PC equipado com uma fonte de radiação de  $\text{Cu K}_\alpha$  (1,5405 Å) e um filtro de Ni para eliminação da radiação  $\text{K}_\beta$ . Foi usada uma corrente elétrica de 20mA e um potencial de 40KV. A velocidade do detector foi de 1 grau por minuto com um passo de 0,02 graus. Medidas em xerogéis foram feitas utilizando o método do pó e medidas em filmes finos, o método de filmes finos com a radiação incidindo com um ângulo rasante fixo de 1,5 graus.

Para as análises pelo método Rietveld, é necessário fazer uma varredura passo por passo (“step-scan”) com um incremento ( $\Delta 2\theta$ ) constante, que neste trabalho foi de 0,02graus. Foi usado um tempo fixo de 5s em cada passo e o programa DBWS-9807 para a realização

dos refinamentos (RIETVELD, 1967; YOUNG et al, 1982, 1998). Tais análises foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Alberto Cavalheiro, pesquisador PRODOC/CAPES do programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP.

#### **4.1.1 Difração de Raios X**

Neste trabalho, a caracterização estrutural se baseou em medidas de difração de raios X, que é uma ferramenta importante para se conhecer informações estruturais do material. 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 maioria da radiação espalhada por um átomo anula a radiação espalhada por outros átomos. 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 (CULLITY, 1978).

Considerando-se dois feixes colimados de raios X, paralelos entre si, incidentes em dois planos paralelos, separados por uma distância  $d_{hkl}$ , a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios é dada por  $2d_{hkl}\sin\theta$ . Por outro lado, a interferência construtiva deverá ocorrer quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, isto é,  $n\lambda$ . Na Figura 9, o fenômeno está esquematizado de modo simples.

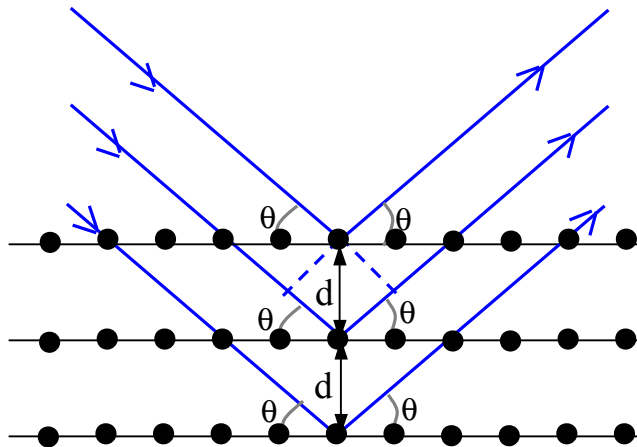


Figura 9: Difração de Raios X por planos atômicos

Este fenômeno é conhecido como difração de raios X, e é descrito pela lei de Bragg, como mostra a seguinte relação (CULLITY, 1978):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (4)$$

onde  $n = 1,2,3,\dots$ ,  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X.;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X e  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar entre os planos que causam interferência construtiva;  $hkl$  são os índices de Miller.

Assim, conhecendo-se o comprimento de onda dos raios X, é possível determinar os espaçamentos interplanares e identificar os planos que causam difração. Através da largura a meia altura da intensidade máxima dos picos difratados (FWHM – “Full-Width Half-Maximum”), é possível estimar o tamanho dos cristalitos (CULLITY, 1978) e através da comparação das intensidades relativas dos picos de difração com as intensidades de uma referência padrão, se obtém informações sobre a texturização em cada plano ( $hkl$ ).

Durante o processamento dos materiais, investigar a orientação preferencial dos cristalitos (textura) em materiais sólidos policristalinos é muito importante, uma vez que a orientação cristalográfica preferencial determina algumas propriedades específicas dos materiais (CULLITY, 1978). Uma das formas de se observar a orientação preferencial é através de uma figura de pólo referente a uma certa orientação, isto é, o monitoramento de uma linha de difração em função da orientação tridimensional da amostra. É necessário um aparato complementar no difratômetro de raios X, que permite a rotação da amostra em todas as direções. Neste trabalho, analisamos a textura das amostras através o cálculo do coeficiente de textura que relaciona a intensidade relativa dos picos de difração com uma amostra de orientação randômica (amostra padrão). Foi utilizado como referência os dados catalogados no JCPDF - “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”, (PDF 41-1445). O coeficiente de textura, isto é, crescimento preferencial dos planos cristalinos paralelos a superfície do filme, foi calculado de acordo com o formalismo de Barret e Massalski (1980 apud MOHOLKAR, 2007), como mostra a equação 5.

$$C.T.(hkl) = N \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_1^N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (5)$$

onde  $I(hkl)$  são as intensidades dos picos de difração das amostra estudadas,  $I_0(hkl)$  são as intensidades dos picos de difração de um material policristalino com orientação randômica e  $N$  o número de picos analisados no difratograma (MOHOLKAR, 2007). Desta equação, o valor de C.T. próximo ao número 1 (um) indica material não texturizado, e C.T. tendendo a  $N$  indica a maior texturização.

Para se calcular o tamanho do cristalito, é necessário obter o FWHM dos picos de difração de raios X. Porém a determinação exata do alargamento referente às dimensões do cristalito não é um processo trivial. Na verdade, o valor de FWHM calculado dos difratogramas é uma contribuição de três fatores, o alargamento do cristalito, o alargamento experimental e o decorrente de microdeformações da rede. O texto a seguir explica um pouco melhor a influência das deformações estruturais do material nas medidas de difração de raios X.

O termo deformação é muito utilizado em engenharia, significando a razão da variação do comprimento de um objeto ( $\Delta d$ ) dividido pelo comprimento original  $d_0$  (CULLITY, 1978). Conforme foi descrito acima, tal conceito também é utilizado para se avaliar as propriedades estruturais dos materiais, sendo importante considerar o efeito da deformação da rede cristalina através de análises nos picos observados em medidas de difração de raios X. A Figura 10 mostra o efeito da deformação na posição e forma dos picos.

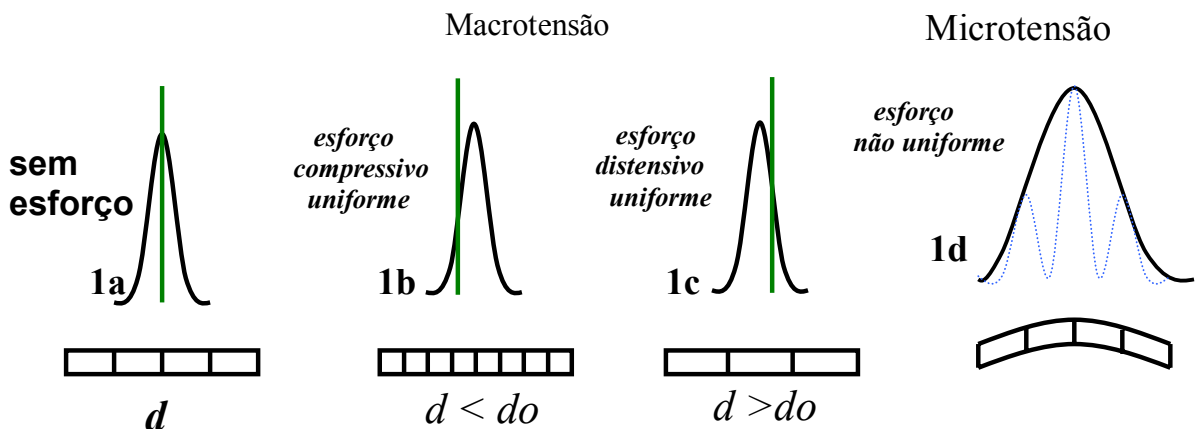


Figura 10: Efeitos de esforços na estrutura cristalina nos picos de difração de raios X.

A Figura 10(a) mostra um pico de DRX de uma amostra hipotética sem qualquer deformação, com a intensidade máxima em sua posição ( $2\theta$ ) ideal. No entanto, devido a

formação de defeitos, freqüentemente os cristais são deformados, devido a dois tipos de esforços: as macrotensões e as microtensões.

No caso das macrotensões, as tensões podem ser uniformes acima de grandes distâncias, levando a uma contração ou expansão da cela unitária de maneira isotrópica. Sendo assim, o esforço que pode ser compressivo ou distensivo, altera as distâncias da cela unitária, e conseqüentemente a posição dos picos difratados. Na contração da cela unitária ( $d < d_0$ ), o pico é deslocado para a direita de sua posição original, enquanto que na distensão ( $d > d_0$ ), o pico é deslocado para a esquerda, como mostrado respectivamente em 10(b) e 10(c). Este tipo de deformação não provoca alargamento dos picos.

Por outro lado, as microtensões e as correspondentes microdeformações variam de um grão ao outro, de parte de um grão a parte de outro. Um único grão pode ser composto de um número de pequenas regiões menores em que cada espaçamento  $d$  é substancialmente constante, mas diferente em regiões adjacentes, proporcionando várias formas de difração. Assim, observa-se uma forma alargada dos picos de difração na sua posição original, sem deslocamento, como é visualizado na Figura 10(d). Estas tensões levam a uma mudança sistemática dos átomos de sua posição ideal e alargamento do pico. Este fenômeno pode ser provocado por discordâncias, vacâncias, expansões e contrações térmicas entre outros (CULLITY, 1978).

Para a determinação do tamanho do cristalito, normalmente emprega-se a equação de Scherrer (CULLITY, 1978):

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (6)$$

onde B é o alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima, ou seja o FWHM, e K é uma constante de proporcionalidade referente a geometria das

partículas (CULLITY, 1978), sendo usualmente assumido o valor de 0,9. Porém, esta equação não é totalmente precisa da forma como colocada, pois como explicado na seção anterior, o alargamento B tem uma contribuição decorrente de tensões não uniformes, sendo necessária uma correção. Portanto, é necessário avaliar de forma precisa o alargamento a meia altura de sua intensidade máxima.

Devido a freqüente ocorrência de deformações de maneira não uniforme e suas respectivas microdeformações, pode ocorrer um alargamento das linhas de difração, e portanto gerar uma incerteza no alargamento nos picos observados experimentalmente. Além desta contribuição, há um alargamento do pico decorrente do aparato experimental, que deve ser subtraído do valor de B experimental. Assim, separando diferentes contribuições para o alargamento da linha e assumindo funções gaussianas, (equação 7) ou lorentzianas (equação 8), para descrever os picos de difração, o alargamento B observado nos difratogramas são dados pelas contribuições do cristalito, das deformações não uniformes e pelo aparato experimental.

$$B_{\text{exp}}^2 = B_{\text{tc}}^2 + B_{\text{ins}}^2 + B_{\text{def}}^2 \quad (7)$$

$$B_{\text{exp}} = B_{\text{tc}} + B_{\text{def}} + B_{\text{ins}} \quad (8)$$

onde  $B_{\text{exp}}$ , é o alargamento experimental da amostra em estudo; e  $B_{\text{tc}}$ ,  $B_{\text{def}}$ ,  $B_{\text{ins}}$  são os alargamentos devido ao tamanho do cristalito, às microdeformações e ao instrumento.

As correções da largura instrumental nas análises podem ser feitas efetuando-se um difratograma sob condições idênticas de uma amostra padrão. Somente desta forma é possível calcular com precisão o tamanho de cristalito e a microdeformação de rede. Este material deve ter cristalito tendendo ao infinito, ou seja, grande o suficiente para não provocar deformação e apresentar microdeformação próxima de zero. Com isso, o alargamento dos



picos nos difratogramas será proveniente apenas do equipamento, o qual pode ser subtraído do perfil das amostras ( $B_{exp}$ ).

Então, de acordo com as equações 7 e 8, a deformação da rede tem forte influência no valor do alargamento  $B$ . É importante ressaltar, que são tensões não uniformes que geram este alargamento, enquanto que esforços uniformes não produzem um alargamento da linha de difração.

Neste trabalho, os resultados de tamanho de cristalito que serão apresentados no capítulo 5 não levam em conta estas correções, as microdeformações da rede ( $B_{def}$ ) e a correção do alargamento do difratômetro de raios X ( $B_{ins}$ ). Portanto, os valores apresentados do tamanho do cristalito dão apenas uma idéia da ordem de grandeza dos mesmos e através dos valores de  $B$  obtidos dos difratogramas, pode-se analisar a variação da cristalinidade do material com a inserção de dopantes. Para se investigar, de um modo geral, as deformações nas amostras, foram realizados refinamentos pelo método Rietveld dos difratogramas de xerogéis de  $SnO_2$  dopados com várias concentrações de Er e Eu, sob tratamentos a  $1000^\circ C$  em ar. Tais análises foram baseadas no fator de Bragg ( $R_B$ ), que mostra a adequação dos nossos difratogramas a estrutura cristalina adotada como teórica. A seção a seguir, 4.1.3, traz uma breve discussão sobre o método Rietveld e as análises feitas no material através deste refinamento.

#### **4.1.2 Método Rietveld**

Inicialmente criado para estudos com difração de nêutrons, o método Rietveld (RIETVELD, 1967) posteriormente adaptado para difração de raios X, vem sendo cada vez mais usado pelos cientistas em todo o mundo, com o intuito de se obter informações estruturais, tais como parâmetros de rede, coordenadas atômicas, quantificação de fases, entre

outros parâmetros estruturais. O método consiste em produzir o refinamento (ajuste) dos parâmetros de estrutura cristalina utilizando-se dos dados de DRX, através de um procedimento de minimização das somas dos quadrados da diferença entre as intensidades experimentais (observadas) e calculadas, em todo o padrão de difração. Assim, os parâmetros são refinados através de um método de mínimos quadrados, como mostra a equação 9, até obter a convergência do padrão teórico com o experimental (MAIA, 2005; PAIVA-SANTOS, 2005):

$$S = \sum_i w_i (I_{(obs)i} - I_{(calc)i})^2 \quad (9)$$

onde  $I_{(obs)i}$  e  $I_{(calc)i}$  são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente, e  $w_i$  é o peso para cada ponto medido.

Para a realização dos refinamentos foi utilizado o programa BWS9807 (YOUNG, et al, 1998), tendo como base de dados o ICSD – “Inorganic Crystal Structure Database”, carta nº 92552 e o PDF – “Powder Diffraction File” , nº 41-1445, distribuído por JCPDS. A intensidade calculada para cada ponto  $i$  no padrão de difração é uma expressão que depende de vários fatores, como de estrutura, Lorentz, polarização e multiplicidade. O objetivo aqui não é trazer uma descrição matemática completa das equações envolvidas no método Rietveld, e sim em linhas gerais, mostrar como se dá o funcionamento da metodologia do processo. Para se obter a intensidade calculada, é preciso introduzir no programa a função perfil de reflexão utilizada, que neste trabalho foi a função do tipo pseudo-Voight, que é uma convolução de uma gaussiana com uma lorentziana. Na verdade, esta função reflete uma aproximação muito boa da função de Voight, que é muito complexa para ser implementada em uma rotina de refinamento (PAIVA-SANTOS, 2005).

Durante o processo de refinamento, alguns parâmetros da intensidade calculada ( $I_{calc}$ ) 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. Aqui, serão mostrados os valores dos fatores de peso-padrão,  $R_{WP}$  e o fator de Bragg,  $R_B$ . O termo  $R_{WP}$ , basicamente indica se o refinamento está convergindo ou não a estrutura teórica. O fator de Bragg indica a adequação da estrutura real ao modelo teórico. Estes fatores,  $R_{WP}$  e  $R_B$  são dados pelas equações 10 e 11.

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{i(obs)} - I_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (I_{i(obs)})^2}} \quad (10)$$

$$R_B = \frac{\sum_i |(I_{i(obs)}) - (I_{i(calc)})|}{\sum_i I_{i(obs)}} \quad (11)$$

onde  $I_i$  é a intensidade para cada ponto do padrão de difração.

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.

Neste trabalho, através dos refinamentos pelo método Rietveld, foi possível investigar a influência da inserção dos dopantes terras-raras Er e Eu em  $\text{SnO}_2$ . Tal estudo é baseado nos dados fornecidos pelo método, tais como o volume da cela unitária, o valor de FWHM e o fator de Bragg  $R_B$ , este último permitindo investigar a desordem estrutural provocada pela introdução dos terras-raras.

## 4.2 Caracterização Óptica

Para a caracterização óptica das amostras, foram feitas medidas de transmitância na região entre 200 e 900nm com o espectrofotômetro Cary 1G. Estas medidas foram feitas em filmes finos não dopados e dopados com Er, para se analisar a transparência e verificar a influência dos dopantes terras-raras. Além disso, medidas de transmitância também foram realizadas em géis secos e suspensões coloidais, para observar as possíveis transições intra-4f do  $\text{Er}^{3+}$  nesta região. Para uma análise óptica mais completa das amostras foram feitas medidas de fotoluminescência em filmes finos e xerogéis de  $\text{SnO}_2$  dopado com os terras-raras Er e/ou Yb e Eu. O aparato experimental para a realização destas medidas será descrito a seguir.

As medidas de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE) à temperatura ambiente em xerogéis de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  e  $\text{SnO}_2:\text{Er},\text{Yb}$  foram feitas em colaboração com o departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, com supervisão do Prof. Dr. Sidney José de Lima Ribeiro. Para a excitação foi usada uma lâmpada de Xenônio de 450W, um fluorímetro SPEX F2121 e detector de germânio North Coast Scientific Corporation modelo EO-8171. Estas medidas foram feitas com o uso de dois monocromadores, um localizado entre a lâmpada de Xe e a amostra (monocromador de excitação), e outro na saída da amostra (monocromador de emissão). Em medidas de PL, o monocromador de excitação fica fixo em um único comprimento de onda, monocromatizando a luz incidente na amostra; e o monocromador de emissão varre o intervalo desejado. Em medidas de PLE, ocorre o inverso, ou seja, o monocromador de excitação faz com que a luz que atinge a amostra, tenha seu comprimento de onda variado, e o monocromador de emissão fica fixo em um único comprimento de onda. A Figura 11 mostra o esquema utilizado para as medidas de PL e PLE.

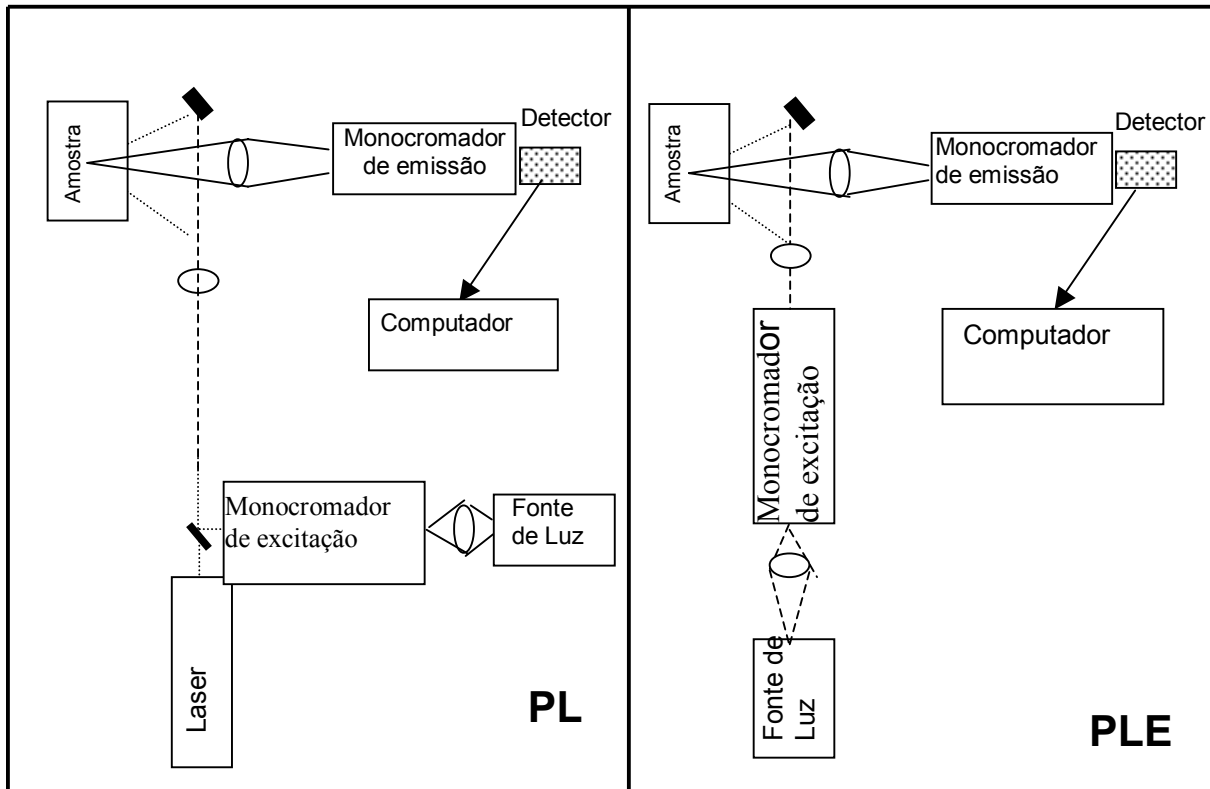


Figura 11: Esquema utilizado em medida de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE). Nota: Em medidas de PL, pode ser usado para a excitação, ou laser ou sistema fonte de luz + monocromador (similar ao procedimento usado para excitação na PLE).

A evolução da fotoluminescência com a temperatura em xerogéis de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  na região do infravermelho, e também em  $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ , no visível, foi feita em Bauru com a colaboração do Prof. Dr. Américo S. Tabata. Em xerogéis dopados com Er, foi utilizado um criostato Janis ccs-150 de circuito fechado de He, resfriado por um compressor 8200 da Cryogenics, controlador de temperatura da Lake Shore, laser de  $\text{Ar}^+$  (488nm) para excitação, um monocromador T-64000 da Jobin Yvon, e detector de Ge. Em xerogéis dopados com Eu, foi utilizado o mesmo aparato experimental, porém se investigou a excitação através de dois lasers diferentes: i) quarto harmônico de um laser Nd:YAG (266nm), ii) laser de Argônio (488nm). Para detecção do sinal foi utilizada uma CCD –“Charge Coupled Device” da Spectra One.

Por fim, medidas de fotoluminescência em filmes de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  foram feitas em colaboração com o Instituto de Física de São Carlos, sob os cuidados do Prof. Dr. Máximo Siu Li e do aluno Leandro P. Ravaro. Foi usado um laser de  $\text{Kr}^+$  sintonizado no modo de multilinhas no UV (337,5; 350,7 e 356,4nm, com intensidade máxima em 350,7nm), e também uma linha em 482nm. A detecção do sinal foi obtida através de um tubo fotomultiplicador (PMT) R446 da Hamamatsu. Com o objetivo de facilitar a compreensão dos resultados, uma breve discussão sobre luminescência será abordada na próxima seção.

#### **4.2.1 Luminescência**

Um material é considerado luminescente quando converte a energia de uma transição eletrônica em radiação eletromagnética. Em um processo de luminescência, a energia de excitação é absorvida por um ativador, gerando elétrons num estado excitado, e retorna para o nível fundamental sob a forma de luz. Contudo, este retorno ao nível de menor energia pode ser de forma não radiativa, sem emissão de luz. Processos não radiativos ocorrem devido a interação do íon com a vibração da rede. Neste caso, a energia é liberada na forma de fônons (LUMB, 1978). Na verdade o que ocorre em um material, é uma competição entre o processo radiativo e o processo não radiativo.

Com o propósito de aumentar a emissão do material, é feita uma dupla dopagem propiciando processos de transferência de energia entre íons. Desta forma, o íon que emite a luz é o elemento ativo e é chamado de ativador. Já o íon que ajuda a excitar o ativador e que faz o material mais sensível ao laser é chamado sintetizador. A Figura 12 mostra um material hipotético duplamente dopado.

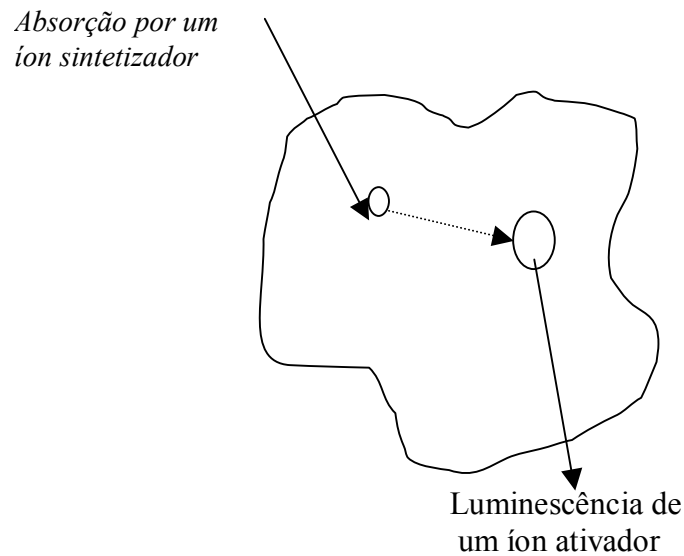


Figura 12: Ilustração de um material duplamente dopado, mostrando transferência de energia de um íon sintetizador a um íon ativador e posterior luminescência.

O íon sintetizador absorve a radiação e se torna excitado. Devido a interações magnéticas e elétricas entre esses íons, a transferência de sua energia pode ocorrer, onde o sintetizador transmite sua energia ao ativador, o qual se torna excitado e pode emitir luz (LUMB, 1978). Este é um caso de transferência de energia entre dois íons diferentes em uma matriz, como é o caso da codopagem de  $\text{SnO}_2$  com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Outro exemplo de processo de transferência de energia pode ocorrer entre a própria matriz que age como sintetizadora, e o íon dopante. Este tipo de transferência de energia também é verificado para as amostras dopadas com os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Estes processos de transferência de energia serão discutidos no capítulo 5.

A Figura 13 mostra este processo de transferência de energia através dos níveis de energia do sintetizador (S) e ativador (A). Mesmo que o processo de transferência de energia ocorra, o decaimento pode ocorrer de forma não-radiativa e/ou com emissão de luz, onde

estão sendo consideradas estas duas possibilidades, com emissão entre o estado excitado  $A_2^*$  e A, e ausência de emissão de  $A_1^*$  para  $A_2^*$ .

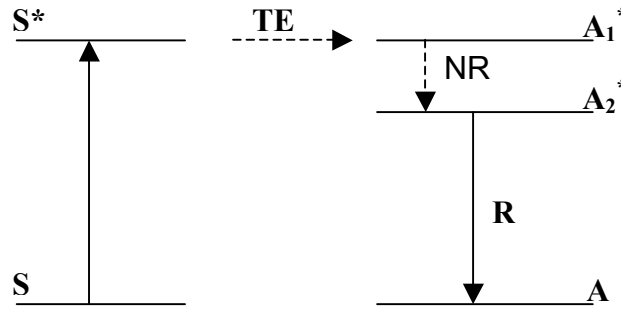


Figura 13: Esquema mostrando a transferência de energia (TE) de S para A. Excitação ou absorção de  $S \rightarrow A_1^*$ , emissão de  $A_2^* \rightarrow A$ . O nível  $A_1^*$ , povoado pela transferência de energia, decai não radiativamente para o nível abaixo  $A_2^*$ . Adaptado de Blasse e Grabmaier (1994).

Algumas possibilidades podem ocorrer durante o processo de transferência de energia, podendo ser decaimento radiativo e não radiativo (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Uma interação entre os íons participantes do processo de transferência de energia é necessária, sendo importante a sobreposição das funções de onda do ativador e do sintetizador. Esta transferência pode ser ressonante (quando os níveis de energia do  $S^*$  e  $A^*$  são iguais), ou seja, a diferença de energia entre os estados excitados e níveis fundamentais de S e A são iguais. Também pode ser de maneira não-ressonante, com participação de fônons (LUMB, 1978; BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Conforme já mencionado, em processos não radiativos, a liberação da energia se dá através da emissão de fônons. A temperatura da medida tem um papel fundamental, sendo observado um aumento no processo não radiativo a medida que a temperatura aumenta, chegando até mesmo ao “quenching” da luminescência à temperatura ambiente em algumas matrizes.



A probabilidade de decaimento não radiativo depende da interação entre o íon e a vibração da rede. Tal análise é feita usando-se teoria de perturbação (LUMB, 1978), e observa-se que o processo de emissão de fônons depende do “gap” (região que designa energia que os elétrons não podem ocupar) de energia entre o estado excitado e o próximo nível de energia inferior. Quanto maior o “gap”, menor é a probabilidade de decaimento não radiativo e conseqüentemente maior é a emissão (WEBER, 1968). Este comportamento é verificado em íons terras-raras e será melhor discutido na análise de resultados referentes à transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , em análises da evolução da emissão com a temperatura.

### **4.3 Caracterização Elétrica**

A caracterização elétrica foi feita através de medidas de corrente em função da voltagem, resistência em função da temperatura e decaimento da corrente fotoexcitada. As leituras da corrente elétrica ou resistência em todas as medidas foram obtidas através de um eletrômetro da Keithley, modelo 617. A variação da temperatura foi feita através de dois criostatos: i) criostato da APD Cryogenics, operando entre 10 e 300K, com controlador de temperatura da Lake Shore A330 com precisão de 0,05 grau, ii) um criostato Janis, o qual opera entre 10 e 480K; com controlador de temperatura da Lake Shore 331 com mesma precisão, apesar de ser modelo mais novo. Ambos os sistemas são refrigerados com circuito fechado de gás He.

Excitação com luz foi promovida através do quarto harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG (266nm) Continuum Minilite II, operando na frequência de 15Hz com uma energia de 4,8mJ.

As amostras usadas nas medidas elétricas foram filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com diversas concentrações de Er e Eu. A introdução de Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> em SnO<sub>2</sub> causa grandes alterações em suas propriedades elétricas, conforme será discutido no capítulo 5. Uma forma de se avaliar parte destas alterações foi através do estudo dos mecanismos de captura de elétrons fotoexcitados com o quarto harmônico de um laser Nd:YAG (266nm). Depois de excitado até um ponto próximo de sua saturação, foi removida a fonte de luz, e avaliado o decaimento da corrente elétrica em função do tempo. Detalhes do modelo podem ser acompanhados na seção 4.3.1.

#### 4.3.1 Modelo de Captura de Elétrons Fotoexcitados

De acordo com o observado anteriormente (MORAIS et al, 2004), 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 da condutividade em função do tempo; e a resistência em função do tempo é dada por:

$$R(t) = (K_s \cdot n(t) \cdot \mu \cdot q)^{-1} \quad (12)$$

onde  $K_s$  é uma constante de proporcionalidade entre a resistividade e condutividade,  $n(t)$  é a concentração de elétrons dependente do tempo,  $\mu$  é a mobilidade e  $q$  é a carga do elétron. O decaimento dos elétrons fotoinduzidos da banda de condução ao nível de defeito é dado por (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990):

$$\frac{dn}{dt} = -V_{th} \cdot \gamma_n \cdot n \cdot N_{Def}^+ \quad (13)$$

onde  $\gamma_n$  é a seção de captura termicamente ativada,  $V_{th}$  é a velocidade térmica dos elétrons, dada por  $V_{th} = (3kT/m^*)^{1/2}$  e  $N_{Def}^+$  é o número de defeitos ionizados, que podem ser vacâncias de oxigênio e centros de Er, porém com tempos diferentes de captura. Este modelo considera que os defeitos têm ionização simples, então  $N_{Def}^0 \rightarrow e^- + N_{Def}^+$  e  $N_{def}^+ = n$ , onde é considerado que o tempo de decaimento é longo o suficiente para desprezar a recombinação elétron-buraco.  $\gamma_n$  é dado por (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990):

$$\gamma_n = \gamma_\infty \cdot \exp\left(-\frac{E_{cap}}{kT}\right) \quad (14)$$

onde  $\gamma_\infty$  é a constante da seção de choque e  $E_{cap}$  é a altura da barreira de potencial para captura pelos centros de  $Er^{3+}$ .

A solução da equação 13 é dada por:

$$n(t) = \frac{n(0)}{[1 + n(0) \cdot C_1 \cdot t]} \quad (15)$$

onde  $C_1 = V_{th} \cdot \gamma_n$ . Considerando que a mobilidade é dominada pelo espalhamento no contorno de grão e desprezando o espalhamento por fônons e impurezas ionizadas, a mobilidade é dada por (SHANTHI et al, 1981):

$$\mu = A \cdot T^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (16)$$

onde A é uma constante e  $\phi$  é a barreira de potencial do contorno de grão. Substituindo as equações (15) e (16) na equação (12), obtém-se:

$$R(t) = \frac{T^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right) \cdot [1 + n(0) \cdot C_1 \cdot t]}{K_s \cdot A \cdot q \cdot n(0)} \quad (17)$$

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:

$$\frac{dR}{dt} = slope = K_f \cdot T \cdot \exp\left[-\frac{E_{cap} - \phi}{kT}\right] \quad (18)$$

onde  $K_f$  é  $[\gamma_{\infty} \cdot (3 \text{ k/m}^*)^{1/2} \cdot (K_s \cdot A \cdot q)^{-1}]$ . Dividindo ambos os lados da equação 18 por T e aplicando a função ln, chega-se a equação de uma reta:

$$\ln\left(\frac{slope}{T}\right) = \ln K_f - \frac{E_{cap} - \phi}{kT} \quad (19)$$

Portanto, 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 ( $E_{cap}$ ). O equacionamento que leva à associação desta energia com a barreira de potencial no contorno de grão é uma contribuição original que este

trabalho traz, especialmente no que diz respeito a matriz dióxido de estanho dopada com terras-raras em estudo.

A Figura 14 mostra um diagrama com estas energias, e também uma visão ampliada por meio de coordenada de energia configuracional do processo de relaxação.

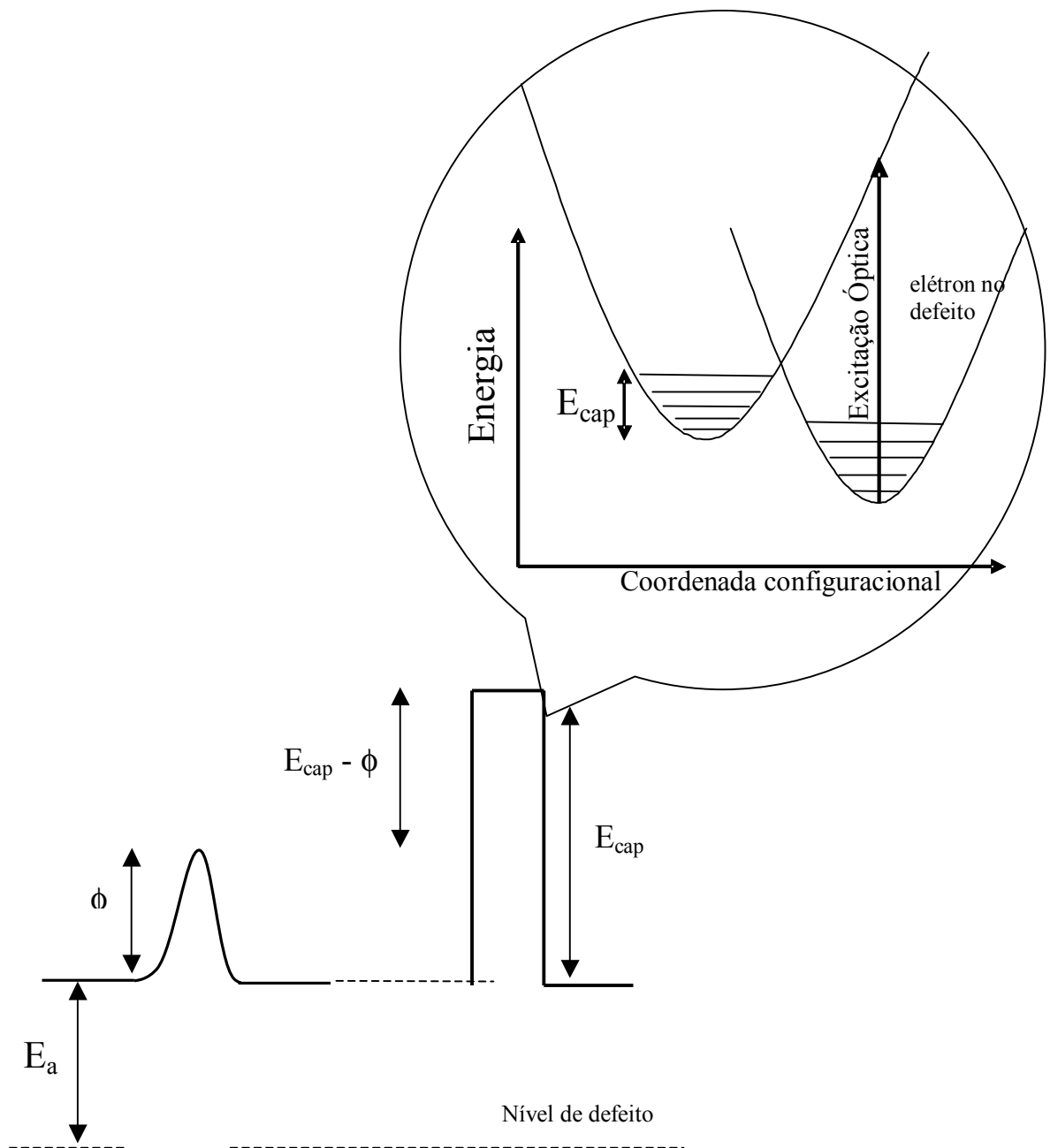


Figura 14: Diagrama esquemático com a barreira do contorno de grão ( $\phi$ ) e barreira de captura  $E_{cap}$ , que representa a energia necessária para relaxação da rede no processo de captura de elétrons.

A distribuição estatística de elétrons faz com que o nível mais populoso a baixa temperatura seja o nível de impurezas. O diagrama da Figura 14 permite observar que para os elétrons fotoexcitados para a banda de condução decaírem ao nível de defeito, os mesmos devem sobrepor a barreira de captura  $E_{cap}$ . A excitação em função da temperatura permite avaliar  $E_{cap}$  desde que se conheça o valor de  $\phi$ . Isto será retomado no capítulo 5, onde serão apresentados os resultados obtidos através deste modelo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo traz os principais resultados obtidos em relação à investigação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de SnO<sub>2</sub> dopado com terras-raras. Para facilitar a compreensão dos resultados, este capítulo foi subdividido em seções de acordo com as propriedades analisadas, o tipo de caracterização e o dopante empregado.

### 5.1 Propriedades Estruturais

Nesta seção, serão apresentados os principais resultados relacionados às propriedades estruturais do material estudado. Na subseção 5.1.1, serão mostradas as análises de medidas de difração de raios X em xerogéis e filmes finos de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopados com terras-raras, com notação SnO<sub>2</sub>:RE (RE = Er e Eu). Em 5.1.2, será apresentada uma investigação da desordem estrutural provocada tanto pela formação de vacâncias de oxigênio durante o processamento das amostras quanto pela introdução dos terras-raras em SnO<sub>2</sub>, através do refinamento Rietveld de dados de difração de raios X.

O estudo das propriedades estruturais se justifica a medida que o entendimento das variações estruturais promovidas pela introdução de terras-raras em SnO<sub>2</sub> são fundamentais para sua aplicação tecnológica.

#### 5.1.1 Difração de Raios X em SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Er e Eu

A Figura 15 mostra o difratograma de raios X para o xerogel de SnO<sub>2</sub> não dopado tratado em ar a 1000°C durante 6 horas. É importante ressaltar que os resultados apresentados nesta figura, e também nas posteriores, são obtidos fazendo-se um tratamento dos dados

através do programa distribuído pela Rigaku Corporation, fabricante do difratômetro, eliminando a parte amorfa do porta-amostras de vidro, e a linha  $K_{\alpha 2}$  da fonte de Cu. Estudos espectroscópicos de alta resolução indicam a emissão  $K_{\alpha}$  é composta das linhas  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , com emissões em 1,544 e 1,540 (Å) respectivamente. Sendo assim, os picos de emissão estão associados a estrutura fina dos níveis de energia. Na verdade este tratamento de dados minimiza os picos de difração provenientes da linha  $K_{\alpha 2}$  do Cu. Isso é observado principalmente em regiões de maior ângulo, cujos picos aparecem duplicados por um outro de tamanho aproximadamente  $\frac{1}{2}$ . Por isso, usa-se a razão  $\frac{1}{2}$  no programa.

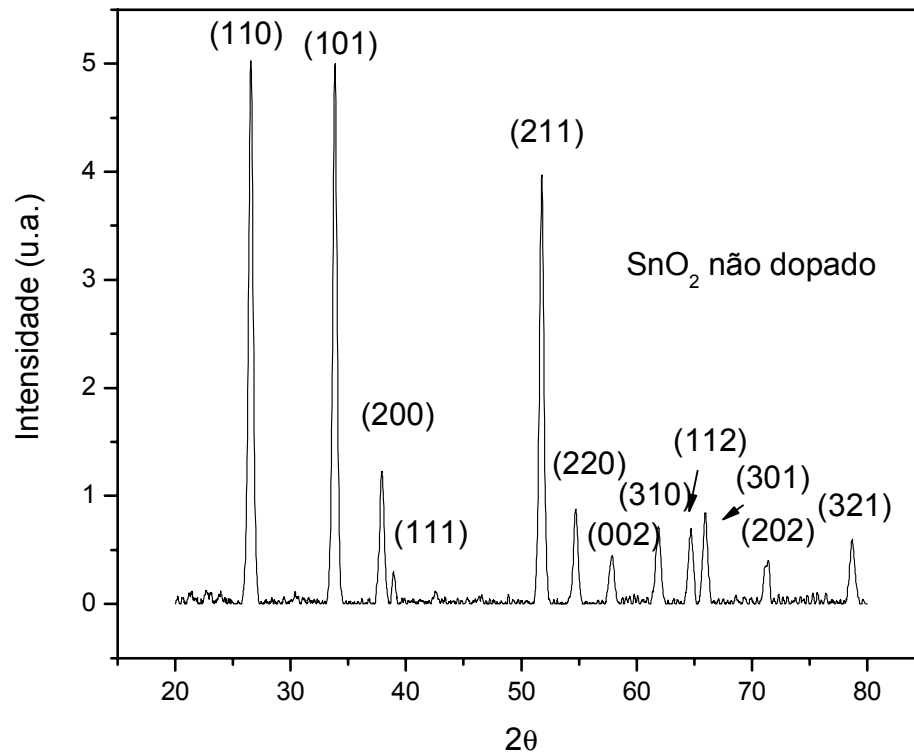


Figura 15: Difração de Raios X para o xerogel  $\text{SnO}_2$  não dopado tratado a  $1000^\circ\text{C}$  durante 6h

Comparando os dados obtidos na Figura 15 com o padrão da estrutura rutilo, fase cassiterita (JCPDF, 41-1445), percebe-se que os picos de difração e seus respectivos espaçamentos interplanares ( $d$ ) estão em bom acordo, como pode ser visto na Tabela 2.



Tabela 2: Comparação entre resultados experimentais e teóricos (JCPDS 41-1445), referentes a estrutura cassiterita do xerogel de SnO<sub>2</sub> não dopado, onde hkl são os índices de Miller, d é o espaçamento interplanar teórico ( $d_{\text{teor}}$ ) e experimental ( $d_{\text{exp}}$ ),  $I/I_0$  é a intensidade relativa e C. T. é o coeficiente de textura.

(hkl)	$d_{\text{teor}}$ (Å)*	$I/I_0$	$d_{\text{exp}}$ (Å)	Erro (%)	$I/I_0$	C.T.
110	3,34	1	3,36	0,6	1	0,79
101	2,64	0,75	2,65	0,4	0,99	1,05
200	2,37	0,21	2,37	0,0	0,24	0,92
211	1,76	0,57	1,76	0,0	0,79	1,09
220	1,67	0,14	1,68	0,6	0,17	0,98
002	1,59	0,06	1,59	0,0	0,09	1,18
310	1,5	0,11	1,5	0,0	0,14	1,03
112	1,44	0,12	1,44	0,0	0,14	0,91
301	1,42	0,14	1,41	0,7	0,17	0,95
202	1,32	0,06	1,32	0,0	0,08	1,06
321	1,21	0,09	1,21	0,0	0,12	1,04

\*(JCPDS –41-1445)

Os desvios percentuais entre valores experimentais e teóricos do espaçamento interplanar (d) são menores que 1%, o que indica que as amostras possuem fase cassiterita. Comparando as intensidades relativas do difratograma com as intensidades do padrão (JCPDF, 41-1445), foi calculado de acordo com a equação 5 o coeficiente de textura (C.T.) do xerogel não dopado. Conforme pode ser observado na Tabela 2, os valores do coeficiente de textura são próximos a um para todas as direções (hkl), indicando que este xerogel não é texturizado. Realizando o mesmo cálculo (não mostrado) para os xerogéis de SnO<sub>2</sub>, tanto não dopados como os dopados com Er e Eu, independente da concentração e da temperatura de tratamento térmico, o resultado obtido foi o mesmo, ou seja, amostras não texturizadas, com orientação randômica dos cristalitos.

A Figura 16 mostra a influência simultânea da temperatura de tratamento térmico e concentração do dopante Er, analisada através dos dados de difração de raios X, para xerogéis de SnO<sub>2</sub> dopado com 0,1 e 4at% de Er.

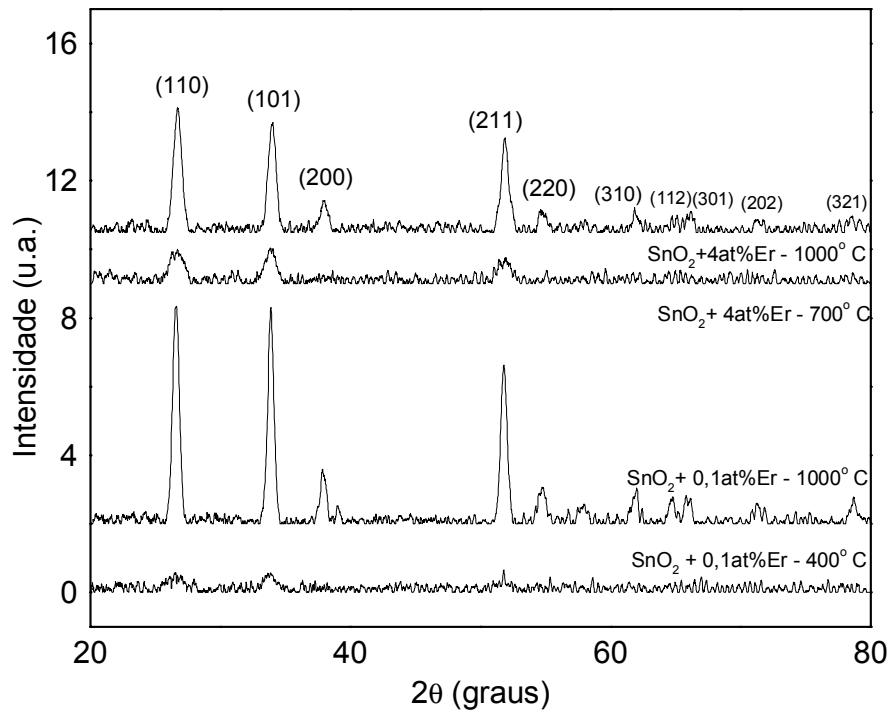


Figura 16: Difração de Raios X para o xerogel de SnO<sub>2</sub> dopado com 0,1at% de Er tratado a 400 e 1000°C e para o xerogel dopado com 4at% de Er a 700 e 1000°C

É possível observar pela Figura 16, que quanto maior a temperatura de tratamento térmico, menor é o FWHM e mais intensos são os sinais, ou seja, mais definidos são os picos de difração; e conseqüentemente, maior é a cristalinidade do material. Somente para temperaturas superiores a 400°C a estrutura cassiterita começa a se cristalizar. Continuando o estudo, a influência da concentração do dopante foi avaliada através do cálculo do tamanho dos cristalitos, através da equação de Scherrer (equação 6), conforme descrito na seção 4.1.2. A Tabela 3 traz uma estimativa do tamanho médio dos cristalitos em função da composição de dopante (Er), para as duas direções cristalográficas com picos mais intensos.

Tabela 3: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos ( $t$ ) através de dados de difração de raios X para xerogéis de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  em função da temperatura de tratamento térmico

Temperatura de tratamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{SnO}_2 + 0,1\text{at}\% \text{ Er}$		$\text{SnO}_2 + 4\text{at}\% \text{ Er}$	
	$t$ (110) (nm)	$t$ (101) (nm)	$t$ (110) (nm)	$t$ (101) (nm)
<b>400</b>	$7,3\pm 0,2$	$7,2\pm 0,2$	-	-
<b>700</b>	$8,4\pm 0,1$	$10,7\pm 0,1$	$6,2\pm 0,1$	$8,7\pm 0,1$
<b>1000</b>	$13,2\pm 0,1$	$16\pm 0,1$	$10,7\pm 0,1$	$11,2\pm 0,1$

Conforme já mencionado, o aumento da temperatura de tratamento térmico aumenta a cristalinidade, tanto para a dopagem com 0,1 como para 4at% de Er, conforme visto na Tabela 3. Pode ser observado também que para uma temperatura fixa, a amostra com maior concentração de Er possui um cristalito menor, ou seja, o aumento da concentração de dopante inibe o crescimento do cristalito.

A Figura 17 traz resultados de difração de raios X referentes a filmes finos de  $\text{SnO}_2$  não dopado e  $\text{SnO}_2$  dopado com Er e Eu com concentrações variadas. Na parte (a) da figura são mostrados os difratogramas de  $\text{SnO}_2$  não dopado e  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  (0,1 e 4at%). Já na parte (b), podem ser vistas as curvas de raios X para os filmes de  $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ , nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1at%. Em ambos os casos, os filmes foram crescidos pela técnica de “dip-coating” com 10 camadas e tratamento térmico final a  $550^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora em atmosfera de ar.

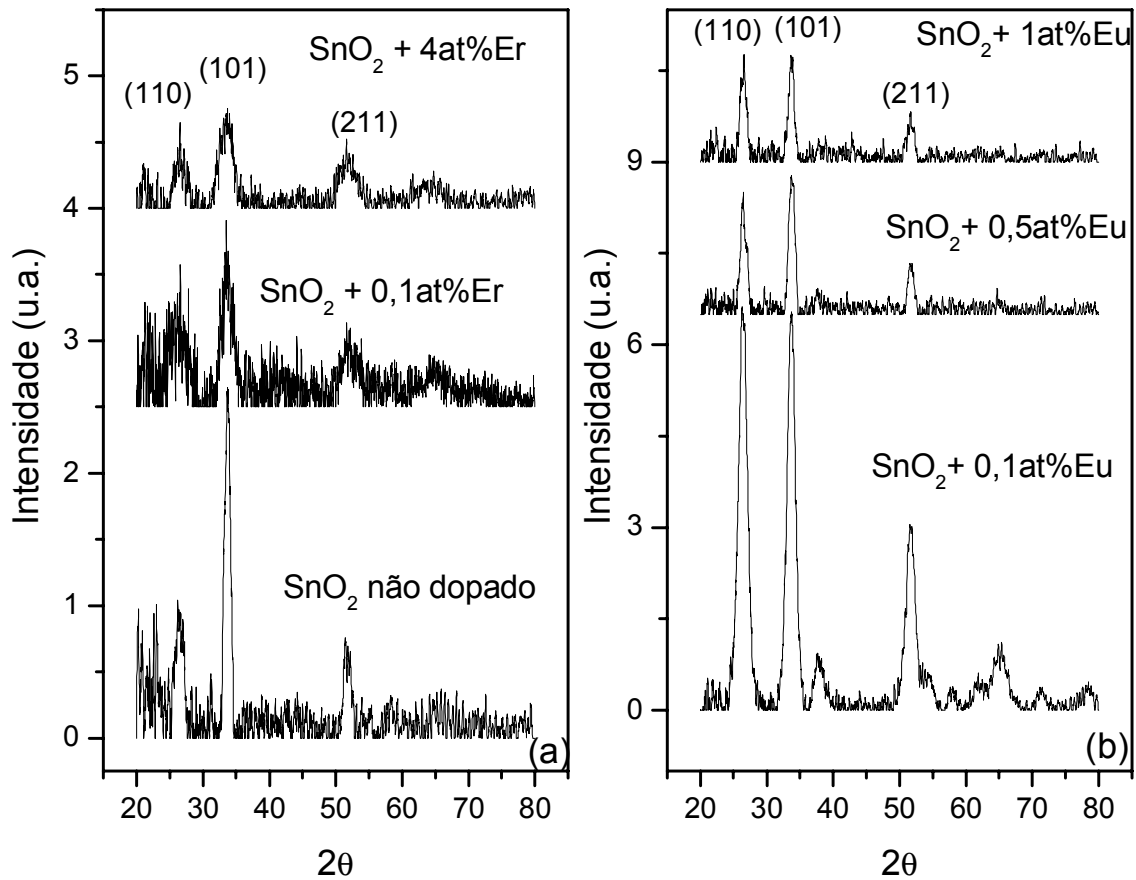


Figura 17: Difratogramas de Raios X em filmes finos tratados a 550°C por 1 hora a) SnO<sub>2</sub> não dopado e SnO<sub>2</sub> dopado com 0,1 e 4at% de Er, b) SnO<sub>2</sub> dopado com 0,1; 0,5 e 1at% de Eu.

No caso dos filmes, como é mostrado na Figura 17, a definição dos picos de difração é inferior a dos xerogéis, o que pode estar relacionado à influência do substrato que diminui a magnitude do sinal obtido quando a medida é feita sob incidência do feixe de raios X com ângulo rasante, no caso 1,5°. Outra consideração importante é a temperatura de 550°C utilizada, que ainda não permite o crescimento dos cristalitos, levando a picos um pouco mais alargados. Devido ao aspecto ruidoso apresentado nos difratogramas de filmes, fica difícil obter com precisão o FWHM, e consequentemente, o tamanho do cristalito. Sendo assim, o tamanho do cristalito ( $t$ ) estimado em (101), para os filmes dopados com 0,1 e 4at% de Er, foram respectivamente 5,2 e 3,5nm; e para a dopada com Eu, o valor calculado é de

aproximadamente 7nm em (101) para todas as concentrações. Já para o filme não dopado, o valor encontrado foi de 7,4nm. Desta forma, assim como nos xerogéis, o aumento da concentração de dopante inibe o crescimento dos cristalitos para ambos os tipos de dopantes, uma vez que o excesso de dopante é segregado na superfície das partículas.

A Tabela 4 mostra os valores calculados, de acordo com a equação 5, do coeficiente de textura (C.T.) para os planos cristalográficos (hkl) e as respectivas intensidades relativas dos dados experimentais de difração de raios X vistos na Figura 17, bem como do padrão (JCPDS –41-1445).

Tabela 4: Coeficientes de textura de filmes finos de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Er (0,1 e 4at%) e Eu (0,1; 0,5 e 1at%)

Referência*		SnO <sub>2</sub> não dopado		SnO <sub>2</sub> + 0,1at%Er		SnO <sub>2</sub> + 4at%Er		SnO <sub>2</sub> + 0,1at%Eu		SnO <sub>2</sub> + 0,5at%Eu		SnO <sub>2</sub> + 1at%Eu	
(hkl)	I/I <sub>0</sub>	I/I <sub>0</sub>	C.T.	I/I <sub>0</sub>	C.T.	I/I <sub>0</sub>	C.T.	I/I <sub>0</sub>	C.T.	I/I <sub>0</sub>	C.T.	I/I <sub>0</sub>	C.T.
(110)	1	0,39	0,53	0,76	0,79	0,85	0,65	1	0,96	0,88	0,93	1	0,95
(101)	0,75	1	1,79	1	1,39	1	1,01	0,99	1,26	1	1,40	0,99	1,26
(211)	0,57	0,28	0,67	0,45	0,82	0,69	0,92	0,46	0,77	0,37	0,68	0,47	0,79

\*(JCPDS –41-1445)

Com o intuito de facilitar a visualização dos dados apresentados na Tabela 4, ou seja, da variação de coeficiente de textura em função da introdução do terra-rara em cada plano atômico, esses são apresentados também como um gráfico de coeficiente de textura (C.T.) em função dos planos (110), (101) e (211); como mostra a Figura 18.

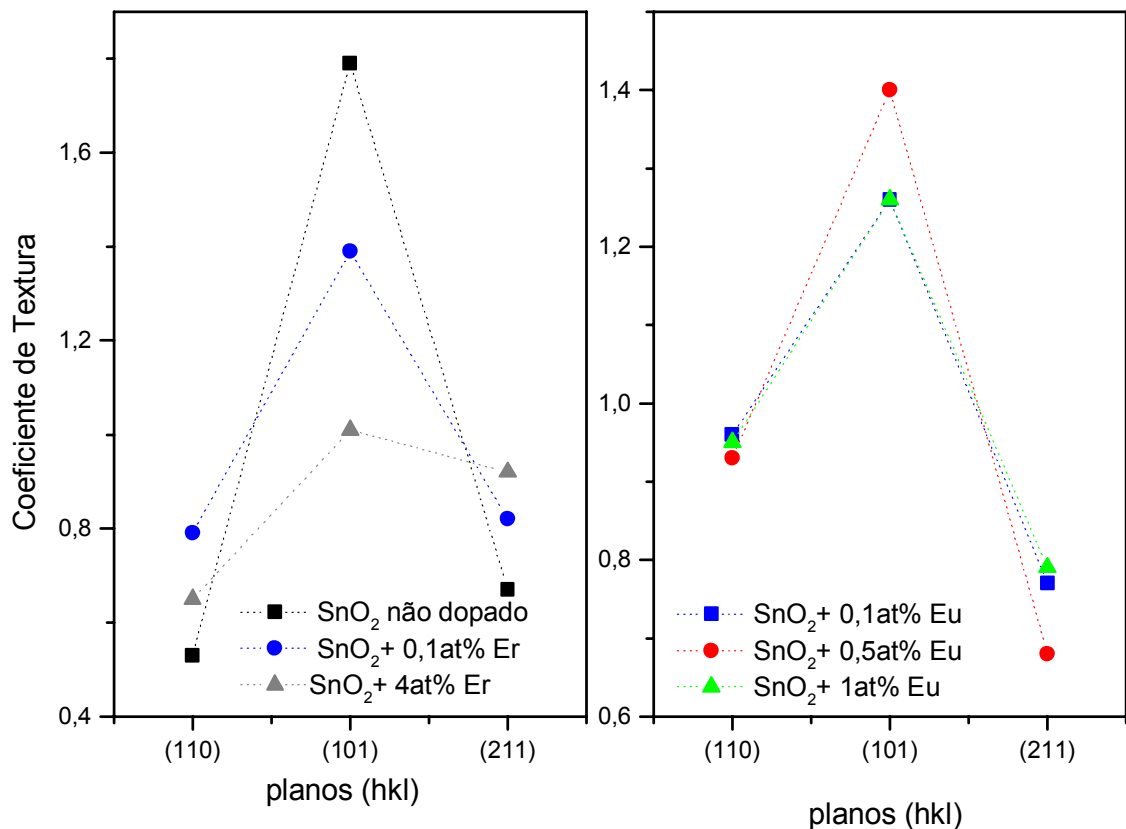


Figura 18: Coeficiente de textura em função dos planos (hkl) (a) SnO<sub>2</sub> não dopado e SnO<sub>2</sub>:Er (0,1 e 4at%) e (b) SnO<sub>2</sub>:Eu (0,1; 0,5 e 1at%).

Como pode ser visto na Tabela 4 e Figura 18, os resultados do coeficiente de textura (C.T.) indicam que o filme de SnO<sub>2</sub> não dopado possui a direção (101) como a preferencial de crescimento, com uma valor de C.T. de 1,79, bem maior quando comparado aos planos (110) e (211). Com o aumento da concentração dos dopantes Er e Eu, nota-se que o valor de C.T. para o plano (101) diminui e tende a 1, indicando que os filmes tendem a ser não texturizados.

Mudança na orientação preferencial de crescimento devido a introdução de dopantes na rede também foi reportado em filmes de óxido de Cádmiu dopados com Flúor (KUL et al, 2007). Em outro trabalho da literatura, foi observado que o coeficiente de textura e o tamanho de cristalito seguem a mesma tendência em filmes de SnO<sub>2</sub>:F, quando analisados

em função da espessura do substrato (MOHOLKAR et al, 2007). Sendo assim, nossos resultados também apontam mudanças na direção preferencial de crescimento devido a introdução de dopantes. Isto pode estar ocorrendo devido a grande desordem estrutural provocada pelo excesso de dopantes introduzidos na matriz  $\text{SnO}_2$ , uma vez que é baixa a solubilidade de terras-raras em dióxido de estanho, em torno de 0,05% (MATSUOKA et al, 1978). Sendo assim, o excesso de dopante é expulso da rede, segregando na superfície das partículas, o que diminui sua texturização, ou seja os cristalitos passam a ter uma orientação randômica.

De forma geral, tanto para a dopagem com Er como com Eu, quanto maior a concentração do dopante menor é o tamanho dos cristalitos. É importante ressaltar as dimensões nanoscópicas dos cristalitos, entre 5-20nm. Estas dimensões têm grande influência nas propriedades elétricas do material, uma vez que o enorme número de cristalitos decorrente de seu pequeno tamanho aumenta o número de barreiras de potencial intergranulares que diminuem a mobilidade eletrônica e conseqüentemente, a condutividade elétrica.

Na próxima seção serão apresentadas as análises obtidas pelos refinamentos Rietveld dos difratogramas de xerogéis de  $\text{SnO}_2$  não dopado e  $\text{SnO}_2:\text{RE}$  (RE = Er e Eu), com o intuito de se avaliar a desordem estrutural do material em estudo.

### **5.1.2 Estimativa da desordem estrutural**

A Figura 19 mostra os dados do refinamento estrutural obtido através do método Rietveld. Nesta figura, os gráficos são representados pelos difratogramas de raios X calculado e observado, assim como um perfil residual após o refinamento. Esta análise foi feita em xerogéis de  $\text{SnO}_2$  dopados com várias concentrações de Er e Eu, assim como em sua forma não dopada. Em 19(a), são mostradas as curvas para o xerogel não dopado e dopado com 0,1; 0,5 e 1at% de Eu. Na parte (b) da figura, podem ser vistos os resultados para as concentrações

de 0,1, 2 e 4at% de Er. Em todas as análises, as amostras foram tratadas a 1000°C em ar. Estes dados permitem avaliar a distorção da estrutura rutilo, fase cassiterita, causada pela introdução de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , além das distorções que podem ser causadas pela formação de vacâncias de oxigênio durante o processamento do material (GERALDO et al, 2007).

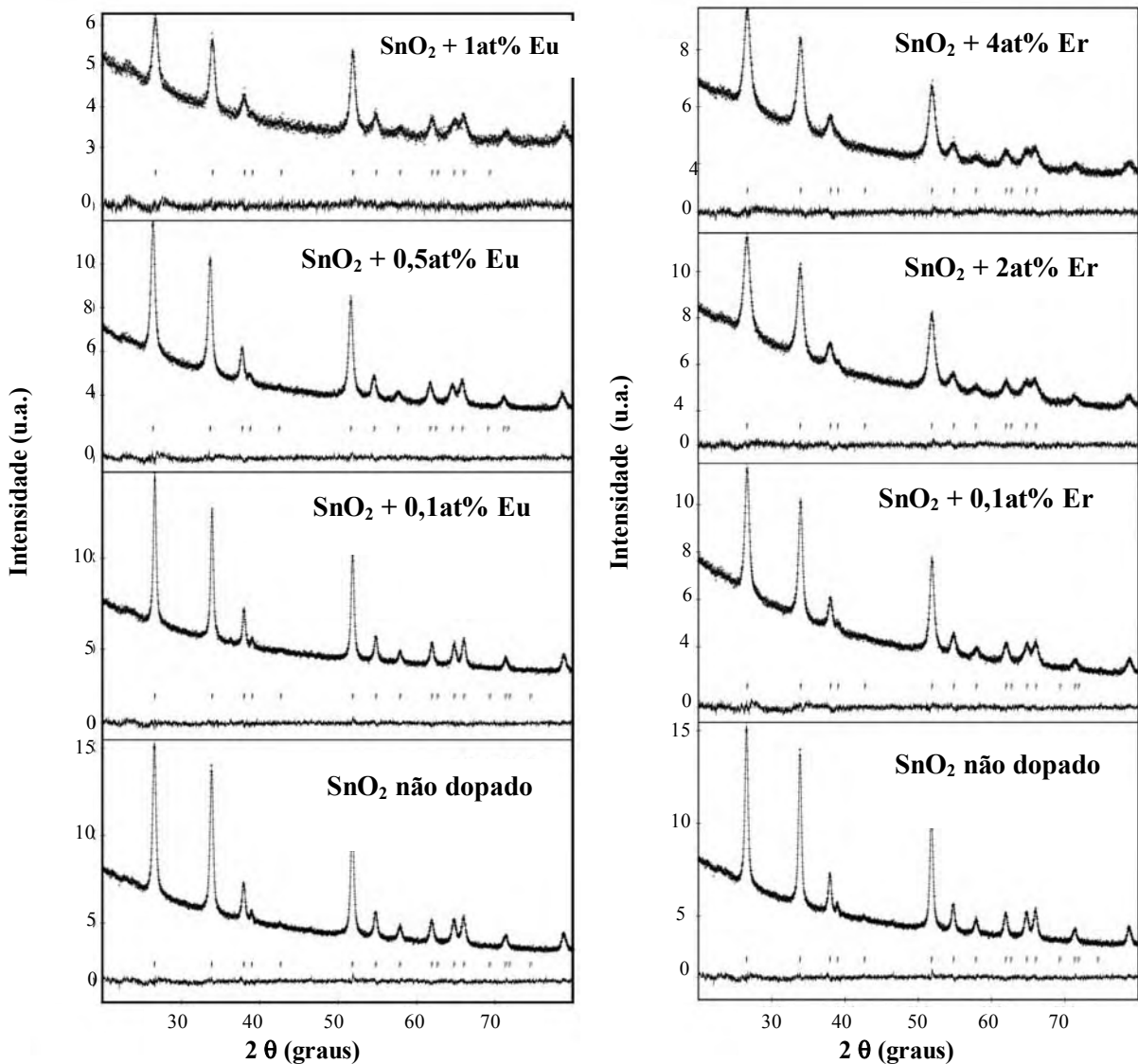


Figura 19: Gráfico de Rietveld dos xerogéis de  $\text{SnO}_2$  não dopado e dopado com Er e Eu, sob tratamento térmico a 1000°C por 6 horas. As curvas da parte superior em cada figura referem-se aos difratogramas experimental sobreposto com o calculado; na parte inferior da figura é mostrada a diferença entre eles.



Tabela 5 – Parâmetros de rede refinados para xerogéis de SnO<sub>2</sub> em função da concentração de Er e Eu.

amostras	R <sub>WP</sub>	R <sub>B</sub>	Parâmetro de Rede		Tetrag.	Volume	Coord. Oxigênio	FWHM (110) * <sup>1</sup>
			a (Å)* <sup>1</sup>	c (Å) * <sup>1</sup>	c/a * <sup>1</sup>	V (Å <sup>3</sup> )* <sup>1</sup>	x = y	
SnO <sub>2</sub> não dopado	1,77	6,32	4,7400(8)	3,1887(6)	0,6727(1)	71,64(2)	0,2950(8)	0,478(1)
SnO <sub>2</sub> + 0,1Eu <sup>+3</sup>	1,68	3,98	4,7400(8)	3,1882(5)	0,6726(1)	71,63(2)	0,3016(9)	0,401(2)
SnO <sub>2</sub> + 0,5Eu <sup>+3</sup>	1,80	3,28	4,737(1)	3,1874(8)	0,6729(2)	71,54(3)	0,302(1)	0,601(1)
SnO <sub>2</sub> + 1,0Eu <sup>+3</sup>	2,01	7,70	4,735(3)	3,186(9)	0,6729(8)	71,43(7)	0,298(2)	0,816(4)
SnO <sub>2</sub> + 0,1Er <sup>+3</sup>	1,90	3,84	4,735(1)	3,185(1)	0,6727(2)	71,41(4)	0,295(1)	0,693(2)
SnO <sub>2</sub> + 2,0Er <sup>+3</sup>	1,55	1,84	4,741(2)	3,193(2)	0,6735(5)	71,78(6)	0,299(1)	0,994(3)
SnO <sub>2</sub> + 4,0Er <sup>+3</sup>	1,71	2,25	4,738(3)	3,191(2)	0,6735(5)	71,64(7)	0,297(1)	1,015(4)

\* - ICSD n° 92552

\*<sup>1</sup> Os números entre parênteses representam a incerteza do cálculo na última casa decimal

O fator de Bragg, R<sub>B</sub>, mostrado na Tabela 5 reflete a adequação da estrutura ao modelo teórico proposto, ou seja, a desordem estrutural da cela unitária do material. No caso da amostra não dopada, o alto valor de R<sub>B</sub> obtido está associado a distorções causadas pela formação de vacâncias de oxigênio durante a síntese do material, a qual está intimamente ligada ao método de preparação das amostras (LEITE et al, 2003).

Comparando o xerogel de SnO<sub>2</sub> não dopado com os dopados com Eu, nota-se que o valor de R<sub>B</sub>, associado a desordem estrutural, diminui com a introdução de até 0,5at% de Eu; e o aumento da concentração para 1at% de Eu eleva R<sub>B</sub> a um valor próximo ao obtido para o xerogel não dopado. Assim, a dopagem com baixas concentrações de Eu leva à estabilização estrutural da cassiterita SnO<sub>2</sub>.

Em relação à dopagem com Er, ocorre uma diminuição de R<sub>B</sub> na amostra dopada com 0,1 e 2at% de Er em relação a não dopada, e aumenta quando o nível de dopagem chega a 4at% de Er, assim como observado para o terra-rara Eu. No entanto, para esta alta

concentração de Er (4at%), era esperada uma distorção similar a não dopada com um alto valor de  $R_B$ , como aconteceu com  $\text{SnO}_2:\text{Eu}$  (1at%). O menor valor obtido ( $R_B = 2,25$ ) para a amostra dopada com 4at% de Er pode estar relacionado a algum erro experimental durante a medida, ou a algum problema no tratamento térmico.

Outra indicação da distorção da rede é a simulação para a coordenada de oxigênio. Quanto mais próxima a coordenada obtida pelo refinamento da coordenada teórica dada pela ficha “ICSD” nº92552 ( $x = y = 0,3063$ ), menor é o valor de  $R_B$ . Assim, as coordenadas tornam-se mais próximas as do modelo estrutural teórico à medida que o fator de Bragg diminui. Em  $\text{SnO}_2:\text{Eu}$  (0,1at%), os valores do fator  $R_B$  e do FWHM são menores em relação a  $\text{SnO}_2$  não dopado, o que significa que a cristalinidade é maior, sendo coerente com uma maior estabilização estrutural.

A Tabela 5 mostra também a variação da cristalinidade do material através dos valores do FWHM para o pico (110). Observa-se que o alargamento dos picos, representado pelo FWHM, é maior quanto maior a concentração de dopante, ou seja, o excesso de dopante promove a diminuição da cristalinidade do material, visto que o dopante gera clusters de uma fase secundária, que envolve a matriz  $\text{SnO}_2$  e inibe o crescimento do cristalito durante o processo de cristalização. Não foi possível a identificação da fase secundária por esta técnica; além disso, talvez a concentração de dopante não tenha sido suficiente para a detecção, ou tal fase seja amorfa.

O refinamento permitiu a obtenção dos parâmetros de rede **a** e **c** para as amostras, permitindo o cálculo do volume da cela unitária. Os xerogéis dopados com Eu tiveram o volume da cela unitária reduzido com o aumento da concentração do dopante. Esta diminuição está relacionada a quantidade de vacâncias de oxigênio. A formação de vacâncias de oxigênio causa expansão da cela unitária devido a redução da valência do cátion de Sn de 4 para 2. Como  $\text{Sn}^{2+}$  possui maior raio iônico (1,36 Å) (SHANNON, 1976), quanto maior é a

quantidade de vacâncias de oxigênio, maior é o volume da cela, e vice-versa. Como o raio do  $\text{Eu}^{3+}$  é maior que o do  $\text{Sn}^{4+}$ , certamente houve uma queda na concentração de vacâncias de oxigênio com o aumento de concentração de Eu, o que explica a diminuição do volume. A tetragonalidade, razão  $c/a$ , não varia com o aumento da dopagem de Er entre 2 e 4at%, indicando que para concentrações acima de 2at% de Er, o terra-rara não entra rede. O mesmo acontece quando se aumenta a concentração de Eu de 0,5 para 1at%. Assim, o excesso de dopante, segrega na superfície das partículas. Estas análises permitem ter uma boa estimativa do limite de solubilidade de Er e Eu em  $\text{SnO}_2$ , ou seja, interpretando a tetragonalidade das amostras investigadas, o limite de solubilidade estaria entre 2 e 4at% para Er, e entre 0,5 e 1at% para Eu, o que reforça a hipótese da presença de dois centros terras-raras em  $\text{SnO}_2$ , um na rede de  $\text{SnO}_2$  em substituição a  $\text{Sn}^{4+}$  e outro segregado na superfície das partículas.

Verifica-se ainda, uma maior distorção da rede para amostras dopadas com 0,1at% de  $\text{Eu}^{3+}$  em relação às dopadas com 0,1at% de  $\text{Er}^{3+}$ , uma vez que o valor de  $R_B$  é maior para a dopagem com Eu. Isto está associado à diferença de raio iônico entre os íons terras-raras e  $\text{Sn}^{4+}$  (0,690 Å). Os terras-raras tem maior raio iônico, sendo que o  $\text{Eu}^{3+}$  (0,947 Å) é maior que o do  $\text{Er}^{3+}$  (0,890 Å), ambos os valores para um mesmo número de coordenação, VI (SHANNON, 1976). Sendo assim, a introdução de um íon maior causa uma maior distorção na rede.

## 5.2 Propriedades Ópticas

Esta seção traz os principais resultados obtidos das técnicas empregadas para a caracterização óptica da matriz  $\text{SnO}_2$  dopada com os íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . As análises das propriedades ópticas foram feitas através de espectros de absorção óptica na região entre 200

e 900nm, e medidas de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE), no intervalo entre 250 e 1500nm, de acordo com o terra-rara utilizado para a dopagem.

### 5.2.1 Incorporação de $\text{Er}^{3+}$ em $\text{SnO}_2$

Para se obter informações a respeito da incorporação de  $\text{Er}^{3+}$  nas suspensões coloidais, foram realizadas medidas de absorção óptica nestas suspensões (sois). A Figura 20 mostra três tipos de suspensões, duas delas dopada com 4at% de Er, na forma diluída e com eliminação de 70% do meio dispersante (água), e uma terceira dopada com 0,05at% de Er, tendo sido seu volume também reduzido em 70%.

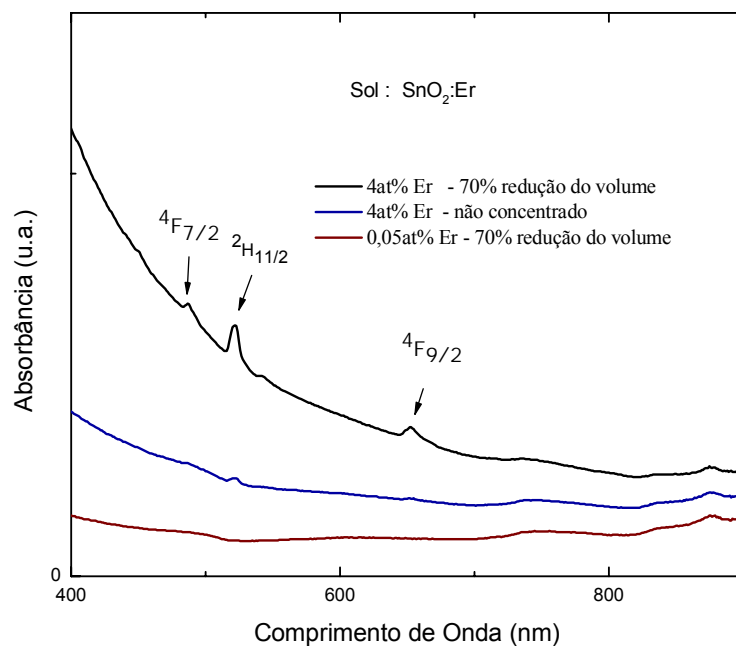


Figura 20: Absorção óptica de suspensões coloidais (sois) de  $\text{SnO}_2$  dopado com Er.

Pela Figura 20, percebem-se três transições, do fundamental  $4I_{15/2}$  para os estados excitados  $2H_{11/2}$ ,  $4F_{7/2}$  e  $4F_{9/2}$  referentes aos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Estas absorções são somente observadas

para a suspensão dopada com 4at% e com eliminação de 70% de seu volume. O excesso de água na suspensão torna-a muito diluída, dificultando a observação da absorção de íons  $\text{Er}^{3+}$  na solução não concentrada. A pequena dopagem de 0,05at% de Er não foi detectada por esta técnica.

Foi feito o mesmo experimento para um gel seco de  $\text{SnO}_2$  dopado com 4at% de Er, e o resultado pode ser visto na Figura 21.

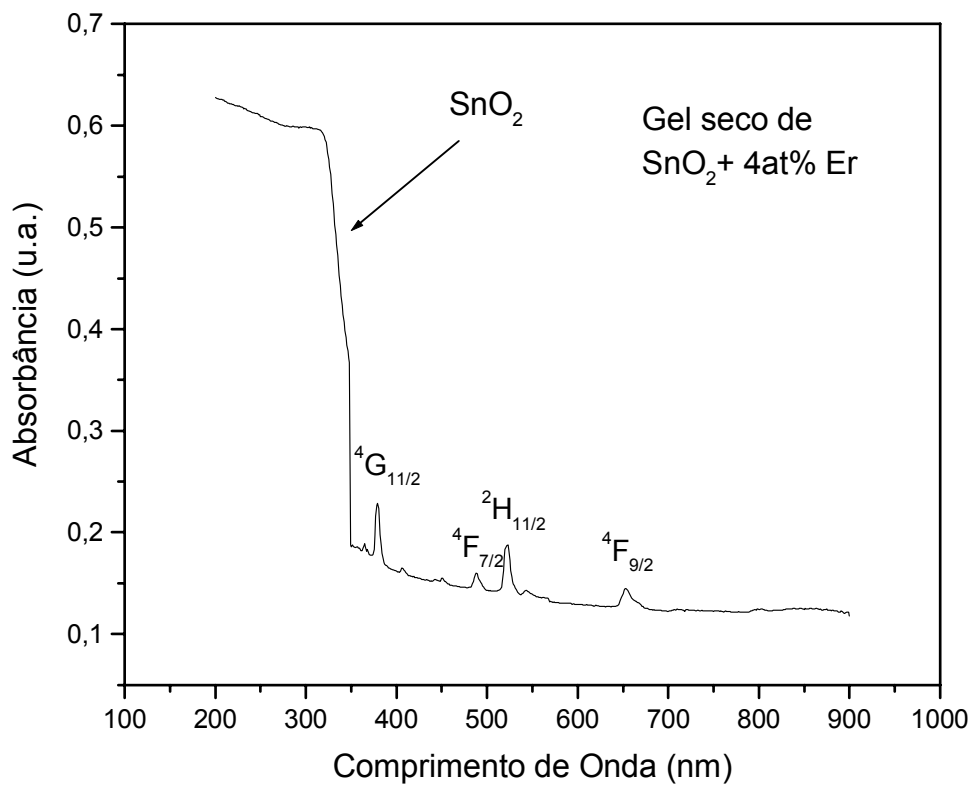


Figura 21: Gel seco de  $\text{SnO}_2$  dopado com 4at% de Er.

É possível se observar pela Figura 21 as transições do nível fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para os estados excitados  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ , o que evidencia a incorporação de  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$ . A forte absorção observada a partir de 350nm é referente ao “bandgap” da matriz  $\text{SnO}_2$ , ou seja, a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).

A Figura 22 mostra espectro de transmitância na região do UV-VIS (200-700nm) para filmes finos de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Er nas concentrações de 0,1; 2 e 4 at%.

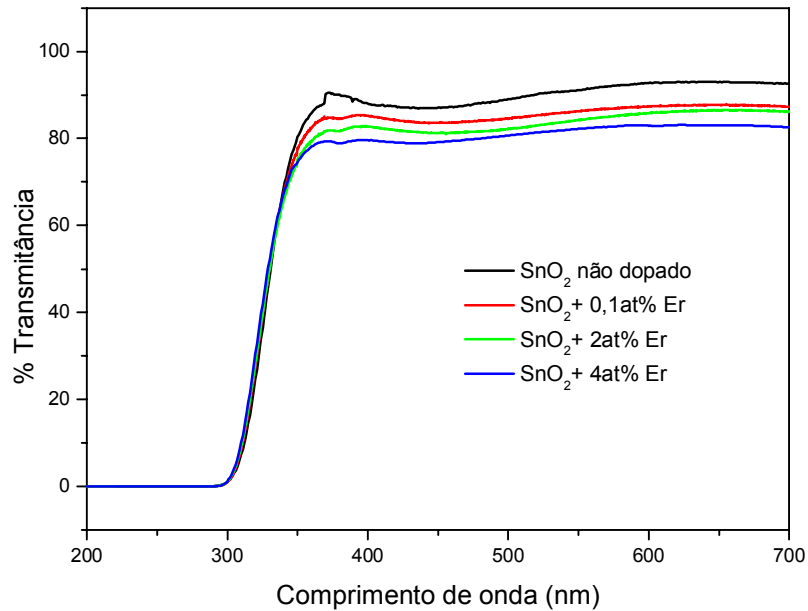


Figura 22: Transmitância na região do UV-VIS para SnO<sub>2</sub> dopado com Er

Conforme pode ser visto na Figura 22, o efeito da adição do dopante em SnO<sub>2</sub> é a diminuição da transparência do filme com aumento da concentração de Er. A forte diminuição na transmitância próxima a 350 nm está relacionada à absorção fundamental da matriz SnO<sub>2</sub>, ou seja, o “bandgap”. Porém, a absorção do substrato de vidro também se dá nesta região. Sendo assim, para uma melhor análise desta região é necessário utilizar um substrato de um material com baixa absorção óptica na região do ultravioleta, como quartzo, por exemplo.

Uma comparação entre os dois tipos substratos pode ser vista na Figura 23 através do espectro de absorção óptica em um filme de SnO<sub>2</sub>:Er (4at%) depositado sobre substrato de quartzo e também em lâmina de vidro. É mostrado ainda o espectro para um filme não dopado sobre substrato de quartzo.

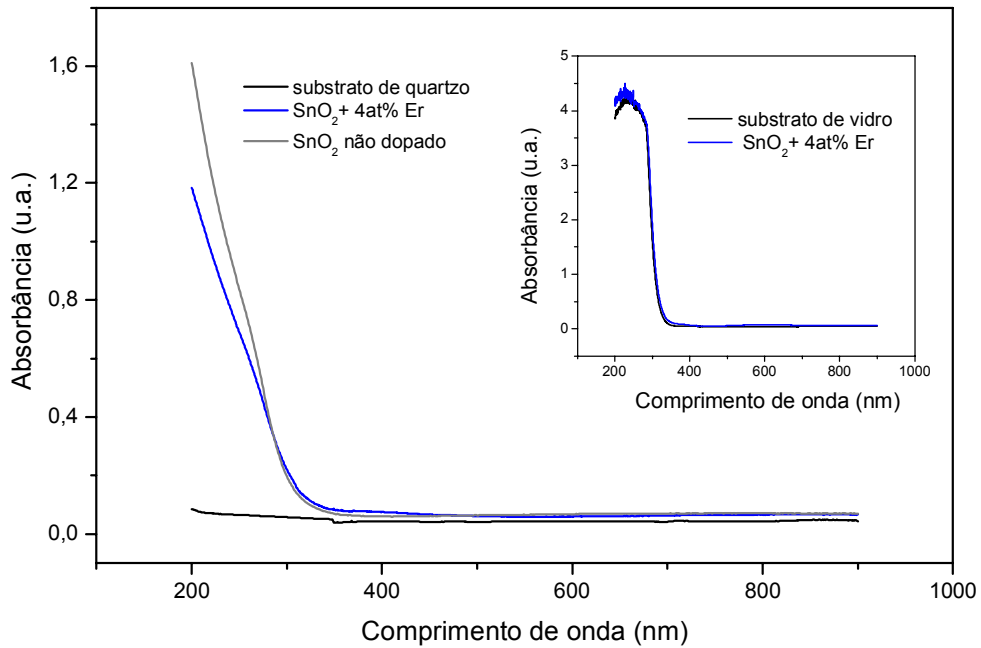


Figura 23: Absorção óptica do substrato de quartzo e dos filmes de SnO<sub>2</sub> não dopado e SnO<sub>2</sub>:Er (4at%) sobre o quartzo. **Detalhe:** Absorção da lâmina de vidro e do filme SnO<sub>2</sub>:Er (4at%) sobre o vidro.

A Figura 23 o espectro referente a absorção da lâmina de quartzo e dos filmes de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com 4at% de Er. No detalhe da Figura 23 é mostrada a absorção da lâmina de vidro juntamente com o espectro do filme dopado com 4at% de Er. Neste caso, tem-se um espectro mascarado pela absorção do vidro, o qual começa a absorver aproximadamente em 320nm, sendo impossível distinguir a contribuição do filme e do próprio substrato. No caso do uso de substrato de quartzo, por não absorver radiação em um comprimento de onda próximo ao “bandgap” do SnO<sub>2</sub>, tal substrato é mais adequado para medidas de caracterização óptica.

Existe certa controvérsia sobre a natureza da transição de “bandgap” em SnO<sub>2</sub>, ou seja, se a transição entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução é direta ou indireta (BATZILL; DIEBOLD, 2005; SANON; RUP; MANSINGH, 1991;

SCALVI et al, 1998; SUNDARAM; BHAGAVAT, 1981). De acordo com o cálculo do “bandgap” do material, realizado através de um gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2} \times h\nu$  (transição indireta) ou  $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$  (transição direta), extrapolando-se a porção linear da curva para ordenada zero, foi avaliado o “bandgap” do material. Aplicando o método para transição direta, os valores encontrados divergiam consideravelmente do esperado (3,6eV). Assim, assumiremos neste trabalho que a transição é indireta, tal estudo já foi feito anteriormente (MESSIAS, 1998). Assim, a partir dos dados experimentais apresentados na Figura 23, referentes a absorção óptica para o filme de SnO<sub>2</sub> não dopado e SnO<sub>2</sub>:4at% de Er sob substrato de quartzo, pôde-se fazer uma estimativa do “bandgap” da matriz, como mostra a Figura 24.

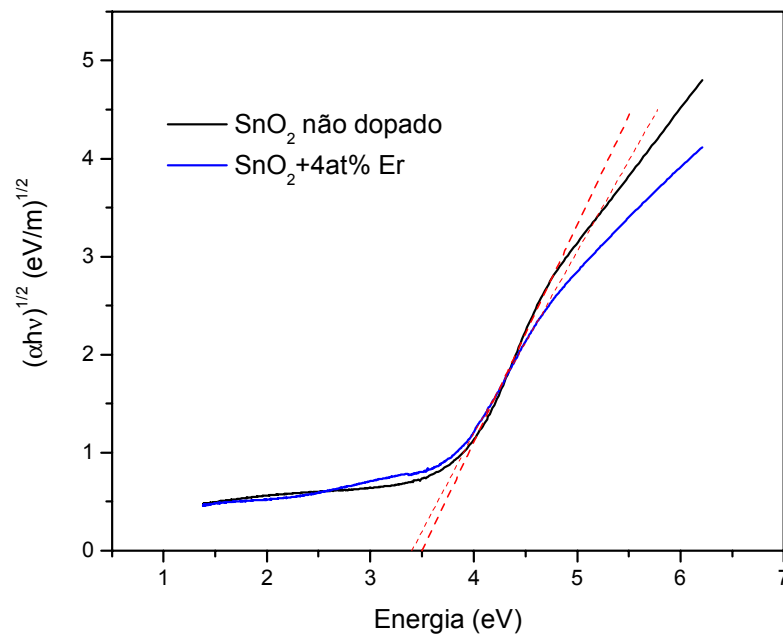


Figura 24: Estimativa do “bandgap” em SnO<sub>2</sub> não dopado e SnO<sub>2</sub>:4at% de Er, ambos depositados sobre quartzo.



De acordo com a Figura 24, o valor do “bandgap” obtido foi de  $3,5\pm 0,06\text{eV}$  para o filme de  $\text{SnO}_2$  em sua forma não dopada e  $3,4\pm 0,06\text{eV}$  o filme de  $\text{SnO}_2$  dopado com 4at% de Er. Tais valores estão próximos aos reportados na literatura (BATZILL; DIEBOLD, 2005).

Conforme pôde ser visualizado nas medidas de absorção óptica, tanto nas suspensões coloidais como no gel seco, verifica-se a presença da impureza terra-rara  $\text{Er}^{3+}$  nas amostras, uma vez que é fácil verificar que elétrons do nível fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$  são excitados aos níveis superiores. Outra forma de se avaliar esta excitação de íons  $\text{Er}^{3+}$  na matriz  $\text{SnO}_2$  é através de medidas de fotoluminescência de excitação, também conhecida com espectro de excitação. A Figura 25 mostra a PLE para o xerogel  $\text{SnO}_2:\text{Er},\text{Yb}$  (0,1at%), mantendo emissão fixa em 1525nm (transição  $^4\text{I}_{13/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$  de íons  $\text{Er}^{3+}$ ). No detalhe desta figura, a região em torno de 980nm foi ampliada para melhor visualização.

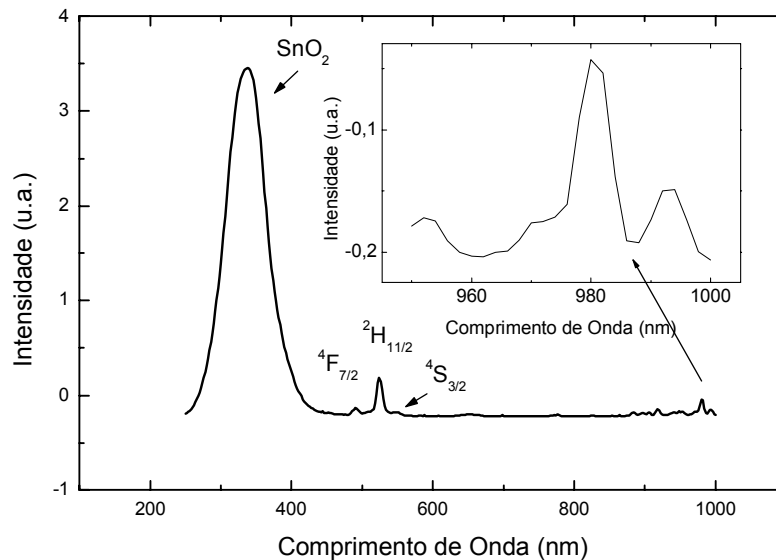


Figura 25: Fotoluminescência de excitação para a amostra contendo 0,1at% de Er e também Yb adsorvido, com emissão monitorada em 1525nm. No detalhe, a região entre 950 e 1000nm está ampliada.

Pode ser observada na Figura 25 uma banda mais intensa ao redor de 328nm, correspondente ao “bandgap” da matriz SnO<sub>2</sub>, onde, por processos de transferência de energia da matriz, há excitação de íons Er<sup>3+</sup> causando emissão de luz em aproximadamente 1525nm. Transições intra-4f do Er<sup>3+</sup> também podem ser vistas através de picos com intensidades menores, correspondentes a transições do nível fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> para os estados excitados <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>. Para analisar estes resultados foi feita uma analogia com resultados já conhecidos da dopagem de Eu<sup>3+</sup> em SnO<sub>2</sub> (RIBEIRO; PULCINELLI; SANTILLI, 1992), onde verificou-se que quando Eu<sup>3+</sup> ocupa um sítio de Sn<sup>4+</sup> as características de emissão neste sítio substitucional são fortemente observadas via excitação banda-banda do SnO<sub>2</sub> (RIBEIRO et al, 1994). Tais características são usadas para discriminar a família de Eu<sup>3+</sup> dissolvida na matriz SnO<sub>2</sub>. Então, no presente caso, de xerogéis de SnO<sub>2</sub> codopados com Er e Yb, a banda intensa proveniente do SnO<sub>2</sub> sugere que Er<sup>3+</sup> pode estar substituindo Sn<sup>4+</sup> na estrutura cassiterita do SnO<sub>2</sub>. Quanto ao pequeno pico observado próximo a 980nm, esta excitação corresponde a transição <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> do íon Yb<sup>3+</sup>. No detalhe da Figura 25, esta transição foi ampliada para uma melhor visualização. Esta excitação sugere que o processo de transferência de energia de Yb<sup>3+</sup> para Er<sup>3+</sup> é efetivo, uma vez que excitando com a energia da transição do Yb<sup>3+</sup>, a energia é transferida aos íons de Er<sup>3+</sup>, que são também excitados para depois sofrerem o decaimento radiativo do nível <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> para o nível fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>.

Pelo espectro de PLE, verificam-se três comprimentos de onda principais para promover a excitação de íons Er<sup>3+</sup>: excitação a 328nm, que leva a processos de transferência de energia da matriz SnO<sub>2</sub> para íons Er<sup>3+</sup>; excitação a 525nm, que significa excitação direta de íons Er<sup>3+</sup> do estado fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> para o estado excitado <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>; e excitação de íons Yb<sup>3+</sup> a 980nm, quando é possível verificar a transferência de energia de Yb<sup>3+</sup>→Er<sup>3+</sup>.

Seguindo este raciocínio, medidas de fotoluminescência (PL), cujo resultado é o espectro de emissão, foram feitas neste xerogel sob três comprimentos de excitação: (a)

excitação a 328nm, (b) excitação a 525nm e (c) excitação a 980nm, como pode ser visto na Figura 26.

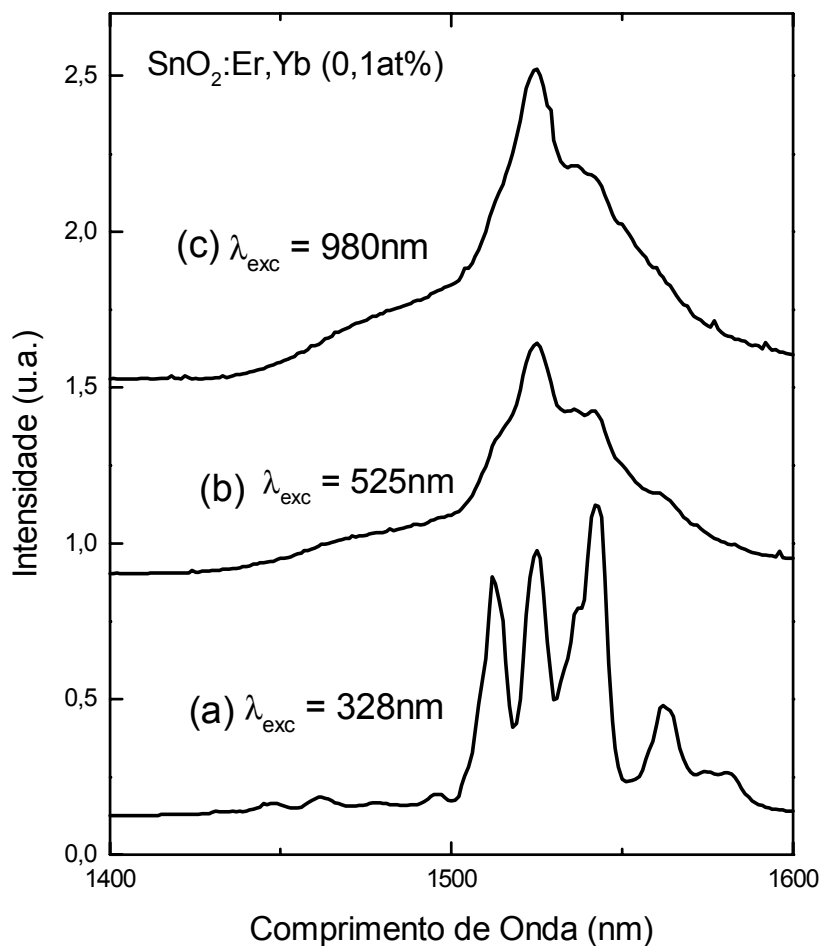


Figura 26: Fotoluminescência para o xerogel SnO<sub>2</sub>: Er,Yb (0,1at%).  
(a) Excitação a 328nm, (b) Excitação a 524nm e (c) excitação a 980nm.

Algumas informações sobre a localização de Er<sup>3+</sup> em SnO<sub>2</sub>, podem ser obtidas através da análise da PL mostrada na Figura 26. Em 26(a), excitando em 328nm, (“bandgap” da matriz SnO<sub>2</sub>), ocorrem máximos em 1512, 1525, 1543, 1562 e 1578nm. Sob excitação a 525nm (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>), o espectro visto na Figura 26(b) é muito diferente do anterior, sendo alargado, com um pico bem definido em 1525nm.

Para se interpretar o espectro mostrado em 26(c), deve-se recorrer novamente a resultados conhecidos da incorporação de  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$  (RIBEIRO et al, 1994), e ainda, medidas de  $\text{SnO}_2$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  que serão discutidas neste trabalho na próxima seção. Assim, pode-se por analogia, tirar algumas informações da dopagem com  $\text{Er}^{3+}$ . Da literatura (RIBEIRO et al, 1992,1994), os espectros de emissão feitos para amostras dopadas com 2at% de  $\text{Eu}$  sob excitação correspondente ao “bandgap” do  $\text{SnO}_2$  e a transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (394nm), mostram que as bandas correspondentes as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$  são alargadas quando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  são excitados diretamente (394nm), e estreitas quando a excitação é feita com energia correspondente ao “bandgap”. Nestas amostras, a solubilidade limite (0,05at%) (MATSUOKA et al, 1978,1983) foi ultrapassada, conforme comprovação obtida pelas análises de Difração de Raios X, que indicaram perda de cristalinidade e diminuição do tamanho do cristalito para amostras com alta dopagem, superior ao limite de solubilidade. Assim, supõe-se que estas bandas alargadas são atribuídas a  $\text{Eu}^{3+}$  segregados na superfície das partículas, devido a baixa simetria dos centros  $\text{Eu}^{3+}$  emissores de luz, enquanto que as estreitas (excitadas com energia do “bandgap”), correspondem a  $\text{Eu}^{3+}$  substituindo  $\text{Sn}^{4+}$ , de alta simetria. Um comportamento similar é obtido para os xerogéis dopados com  $\text{Er}^{3+}$ . Desta forma, o espectro mostrado na Figura 26(a) é atribuído a substituição de  $\text{Er}^{3+}$  no sítio de  $\text{Sn}^{4+}$  na estrutura cassiterita; e em 26(b) a  $\text{Er}^{3+}$  segregado na superfície das partículas. A Figura 26(c) é referente a excitação feita em 980nm. A emissão do  $\text{Er}^{3+}$  é observada com a ausência da componente em 1543nm e de forma alargada. Assim, este espectro é devido a íons  $\text{Er}^{3+}$  adsorvidos na superfície das partículas. Portanto, o processo de transferência de energia de  $\text{Yb}^{3+}$  para  $\text{Er}^{3+}$  é efetivo somente nos íons segregados no contorno de grão e não em  $\text{Er}^{3+}$  localizado na matriz.

A influência da temperatura na emissão de íons  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$  foi avaliada sob excitação direta com laser de  $\text{Ar}^+$  a 488nm, o qual corresponde ao nível  ${}^4\text{F}_{7/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ . As

medidas foram feitas para o xerogel  $\text{SnO}_2$  dopado com 2at% de Er na forma de pastilha em diferentes temperaturas, 8 K, 50 K, 200 K e 280 K, como pode ser visto na Figura 27. Para melhor visualização os resultados experimentais foram separados em duas figuras, (a) e (b). Todos os espectros foram obtidos sob as mesmas condições experimentais: abertura de fendas na entrada e saída do detector de Ge e potência do laser de  $\text{Ar}^+$  de incidência na amostra (15mW).

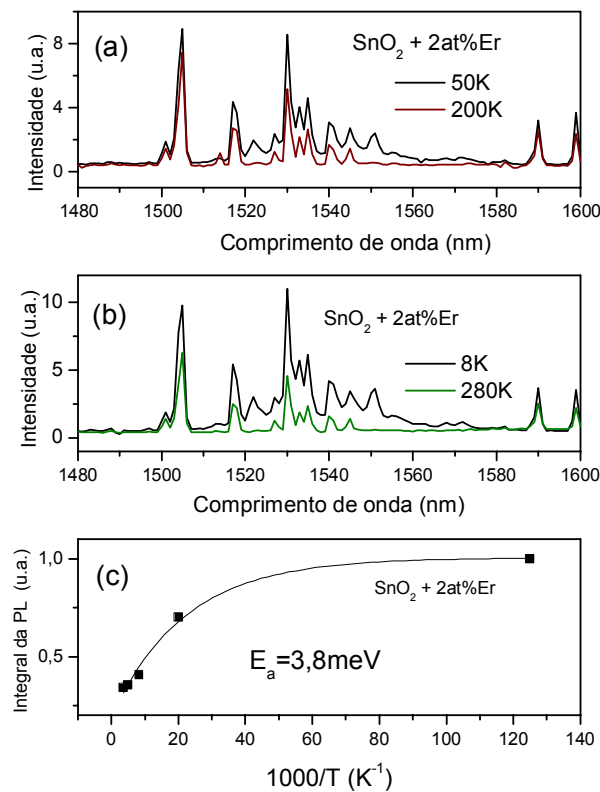


Figura 27: Evolução da luminescência de íons  $\text{Er}^{3+}$  (2at%) em  $\text{SnO}_2$  com a temperatura sob excitação a 488nm:(a) 50 e 200K, (b) 8 e 280K e (c) intensidade integrada da emissão em função de  $T^{-1}$

Pela Figura 27, nota-se que a diminuição da temperatura aumenta a intensidade de luminescência, uma vez que a diminuição da temperatura diminui a vibração da rede de  $\text{SnO}_2$ , diminuindo a emissão de fônons e aumentando a intensidade de emissão de luz. Pode-se ver

ainda que detalhes (picos) do espectro que são observados em baixa temperatura não são vistos na figura quando a temperatura aumenta. Por exemplo, na medida a 8K, Figura 27(b), nota-se a presença de um pico em 1555nm, não observado em 280K, evidenciando a influência da vibração da rede. Todos os picos observados são referentes a transição do nível excitado  $^4I_{13/2}$  para o fundamental  $^4I_{15/2}$ . A presença de vários picos pode ser atribuída as vizinhanças dos centros luminescentes de  $Er^{3+}$ , resultando na estrutura fina do espectro de PL.

A Figura 27(c) mostra a evolução da intensidade integrada de fotoluminescência para a transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  em função de  $T^{-1}$ , evidenciando a diminuição da intensidade de luminescência com o aumento da temperatura, de onde pôde-se calcular a energia de ativação. A intensidade da luminescência para cada temperatura ( $I_T$ ) é dada pela equação  $I_T = I_0 / (1 + C \cdot e^{-E_a/kT})$  (VIJ, 1998), onde C é uma constante de proporcionalidade. A energia de ativação ( $E_a$ ) é obtida diretamente da inclinação da curva de um gráfico de  $\ln(I/I_0)$  em função de  $T^{-1}$ . Foi encontrado um valor da ordem de 3,8meV, que é baixa comparado ao valor obtido em Si cristalino dopado com Er. Neste caso, a energia é da ordem de 150meV (COFFA et al, 1994), chegando a uma diminuição de até 3 ordens de magnitude na intensidade de emissão com o aumento da temperatura, sendo até mesmo totalmente eliminada à temperatura ambiente. No caso do  $SnO_2$ , a diminuição é de apenas uma ordem de magnitude, o que explica esta baixa energia de 3,8meV. Neste nível de dopagem, 2at% de Er, o excesso de dopante fica segregado no contorno de grão, uma vez que a solubilidade limite de Er em  $SnO_2$ , aproximadamente 0,05at%, foi muito ultrapassada. Este excesso pode contribuir para a diminuição da luminescência. O valor calculado da energia de ativação (3,8meV), pode estar relacionado a energia necessária para liberação de elétrons de barreiras de potencial na superfície das partículas, podendo retornar posteriormente de forma radiativa ou não radiativa.

Quanto à luminescência de filmes finos de  $SnO_2$  dopado com Er, através da Figura 28 pode ser visto a emissão do filme que cobre um intervalo amplo na região do

visível, entre 520 e 750nm aproximadamente. O filme fino foi dopado com 4at% de Er e excitado em torno de 350nm, promovendo transferência de energia da matriz  $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Er}^{3+}$ . Nesta medida, a excitação foi feita usando um laser de  $\text{Kr}^+$  sintonizado no modo de multilinhas no UV (337,5; 350,7 e 356,4nm, com intensidade máxima em 350,7nm) (RAVARO et al, 2007). No detalhe da Figura 28, a mesma medida foi feita para um xerogel dopado com 2at% de Er, sob excitação a 482nm, ressonante com a absorção  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ .

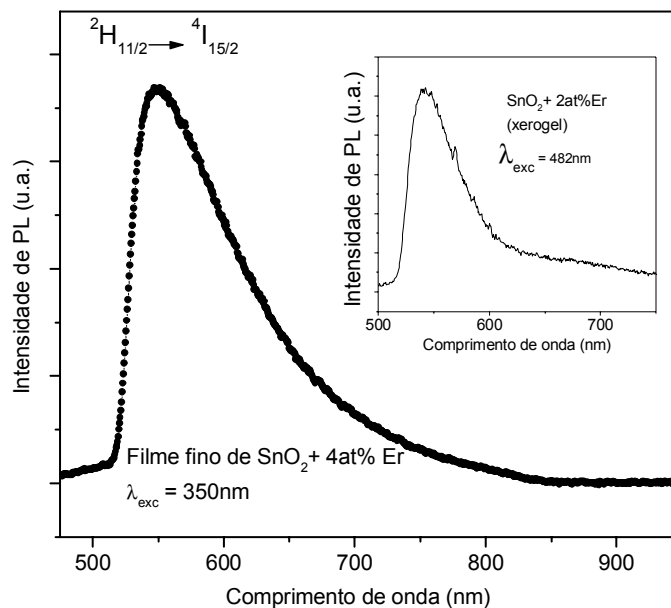


Figura 28: Fotoluminescência para filme de  $\text{SnO}_2$  dopado com 4at% Er.  
 Detalhe: Fotoluminescência para um xerogel de  $\text{SnO}_2$  dopado com 2at% Er

A Figura 28 mostra uma banda larga de emissão tanto no filme como no xerogel pastilhado. O pico desta emissão se dá ao redor de 540nm, que é coincidente com a transição do estado excitado  ${}^2\text{H}_{11/2}$  ao fundamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . O alargamento da banda de emissão pode ser decorrente da distribuição não-homogênea de átomos nas vizinhanças dos centros de Er excitados. Como estas amostras ultrapassaram o limite de solubilidade, a segregação de átomos na superfície das partículas deve estar ocorrendo. Na medida realizada no filme, a excitação a 350nm, correspondente ao “bandgap” da matriz  $\text{SnO}_2$ . Estas linhas promovem a

excitação de pares elétron-buraco que transferem energia a íons  $\text{Er}^{3+}$ , possibilitando transições radiativas. No caso da pastilha, a excitação foi feita também com um laser de  $\text{Kr}^+$ , porém com a linha 482nm, coincidente com a transição  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ . Neste caso, a excitação dos íons  $\text{Er}^{3+}$  é direta, sem a necessidade de processos de transferência de energia. A forma alargada observada no espectro, também sugere vizinhanças não-homogêneas dos centros luminescentes. Estes resultados são muito promissores, para possíveis aplicações como dispositivos, uma vez que foi obtida a luminescência com a matriz na forma de filme fino e à temperatura ambiente.

De uma maneira geral, a dopagem de íons  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$  sob a forma de xerogéis, mostra luminescência eficiente sob excitação direta dos íons, com energia ressonante com os níveis de energia de  $\text{Er}^{3+}$ , ou de forma indireta, através de processos de transferência de energia, seja pela codopagem com  $\text{Yb}^{3+}$  ou excitação com energia coincidente com o “bandgap” da matriz  $\text{SnO}_2$ . Além disso, informações a respeito da localização de  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$  foram observadas, sendo detectada a presença de duas famílias de  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$ , uma substitucional a  $\text{Sn}^{4+}$  e outra em que íons  $\text{Er}^{3+}$  ficam segregados na superfície das partículas.

### 5.2.2 Incorporação de $\text{Eu}^{3+}$ em $\text{SnO}_2$ : Luminescência

Xerogéis de  $\text{SnO}_2$  dopados com Eu, nas concentrações de 0.1; 0.5 e 1at% de Eu, foram investigados através de medidas de fotoluminescência. Estas medidas foram realizadas através de excitação direta e indireta, a 488 e 266nm, respectivamente. A excitação com o quarto harmônico do laser Nd:YAG (266nm) possui energia um pouco acima do “bandgap” da matriz  $\text{SnO}_2$ , promovendo excitação banda-banda e conseqüente transferência de energia para íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Além disso, é conhecido que excitação em 266nm pode fotoionizar ligações Eu-O na rede de  $\text{SnO}_2$  (ZHANG, H. et al, 2005). Já a excitação a 488nm é ressonante com a



transição  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$  de  $\text{Eu}^{3+}$ . Depois de excitado ao nível  ${}^5D_2$ , os elétrons decaem não radiativamente até o nível  ${}^5D_0$ , para depois emitirem segundo as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

A Figura 29 mostra o espectro de fotoluminescência do xerogel  $\text{SnO}_2$  dopado com 0,5at% de Eu, sob excitação a 266nm e 488nm, à temperatura ambiente. É importante mencionar a natureza das emissões  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (em torno 590nm) e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (em torno de 611nm). A primeira é uma transição dipolar magnética e sua intensidade pouco varia com mudanças estruturais ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ocorre por dipolos elétricos, sendo muito sensível ao campo cristalino nas vizinhanças do íon (YU et al, 2004). A razão das áreas das bandas de emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , conhecida como razão assimétrica, tende a zero quando o íon está em um centro de simetria, ou seja, em nosso material, quando  $\text{Eu}^{3+}$  é substitucional a  $\text{Sn}^{4+}$  na rede  $\text{SnO}_2$ .

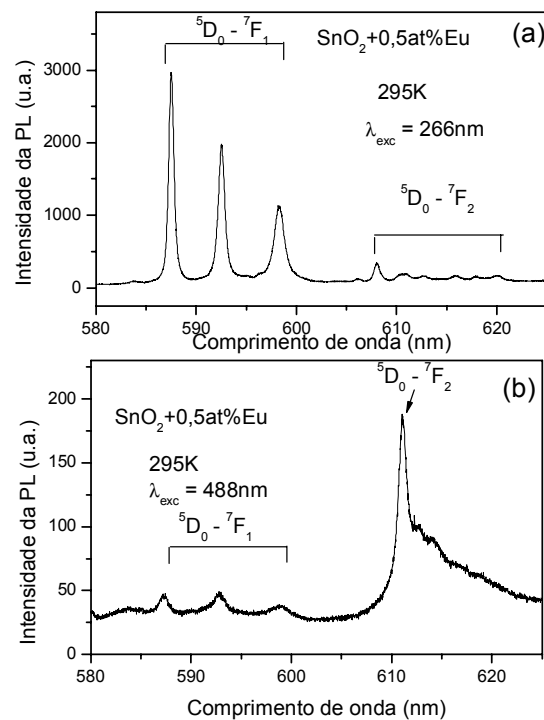


Figura 29: Fotoluminescência para o xerogel  $\text{SnO}_2$  dopado com 0,5at% de Eu, sob excitação (a) 266nm e (b) 488nm

Observa-se que a excitação a 266nm, Figura 29(a), produz uma forma bem definida do espectro de luminescência, com picos bem centrados em 587,6, 592,5 e 598,4nm, representando três componentes da emissão  $^5\text{Do} \rightarrow ^7\text{F}_1$ , devido ao “splitting” do nível  $^7\text{F}_1$ , resultado da influência do campo cristalino (FU et al, 2005). A emissão  $^5\text{Do} \rightarrow ^7\text{F}_2$  possui baixa intensidade, e também apresenta várias componentes devido a influência do campo cristalino, com transições entre 607 e 630nm (YU et al, 2004). Assim, a razão  $^5\text{Do} \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{Do} \rightarrow ^7\text{F}_1$  no espectro da Figura 29(a) é próximo a zero, indicando que  $\text{Eu}^{3+}$  entra em sítios substitucionais a  $\text{Sn}^{4+}$  na rede de  $\text{SnO}_2$ , o que está em bom acordo com a literatura (RIBEIRO et al, 1994), e similar aos nossos resultados da dopagem com  $\text{Er}^{3+}$  (MORAIS et al, 2002, 2006). Por outro lado, com excitação direta de íons  $\text{Eu}^{3+}$  a 488nm, Figura 29(b), a razão assimétrica cresce e a forma da banda se torna um pouco alargada. Isto deve estar ligado ao excesso de dopante nesta amostra (0,5at%), estar excedendo o limite de solubilidade de Eu em  $\text{SnO}_2$  que é em torno de 0,05 a 0,06at% (MATSUOKA et al, 1978, 1983). Então, o excesso de Eu fica segregado na superfície das partículas, tendo uma distribuição não-homogênea de íons. Este alargamento pode então ser referente aos íons  $\text{Eu}^{3+}$  segregado na superfície das partículas com uma distribuição randômica de primeiros vizinhos. É importante mencionar que o xerogel  $\text{SnO}_2:0,1\text{at}\%\text{Eu}$  não apresentou sinal de emissão sob excitação a 488nm, o que pode estar relacionado a pequena quantidade de íons  $\text{Eu}^{3+}$  na superfície das partículas, uma vez que este nível de dopagem está mais próximo da solubilidade limite. Como este comprimento de onda de excitação não possui energia suficiente para excitação banda-banda, processos de transferência de energia da matriz  $\text{SnO}_2$  para íons  $\text{Eu}^{3+}$  não são possíveis, impossibilitando a observação de emissão por este mecanismo de excitação. Portanto, podemos concluir que há emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  substitucional a  $\text{Sn}^{4+}$ , que é observado através de transferência de energia da matriz  $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , sob excitação a 266nm e também a emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  na superfície das partículas, sob excitação a 488nm. A Figura 30 mostra o

espectro de fotoluminescência sob excitação a 266nm, para várias concentrações de Eu, 0,1 e 0,5at%, e no detalhe para 1at% de Eu.

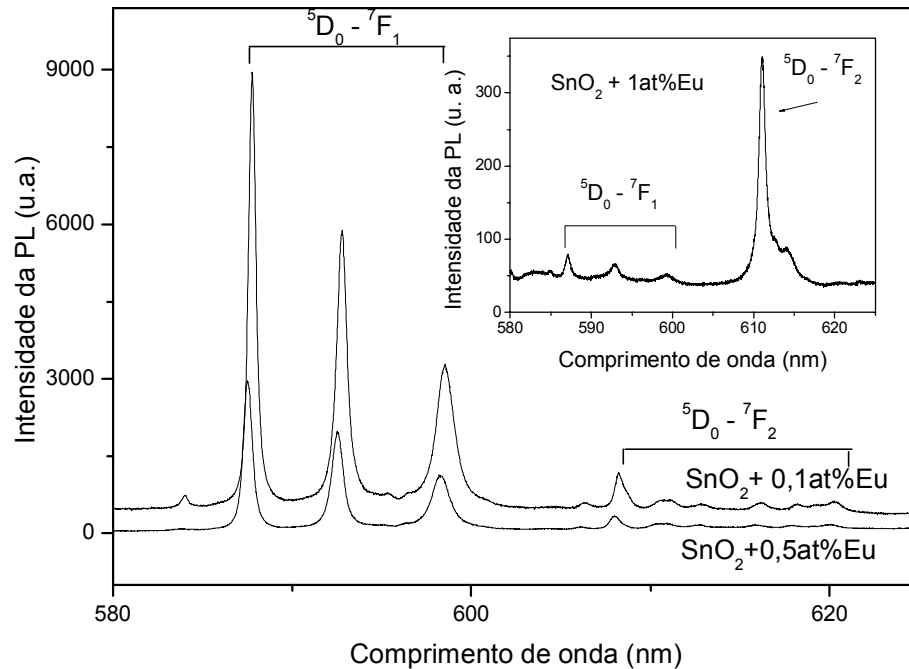


Figura 30: Fotoluminescência para o xerogel  $\text{SnO}_2:\text{Eu}$  (0,1 e 0,5at%) sob excitação a 266nm. Detalhe: A mesma medida para a dopagem com 1at% de Eu. O pequeno deslocamento dos picos de emissão em função da concentração de dopante é devido a diferenças da posição inicial do monocromador entre uma e outra varredura, e não a um comportamento do dopante, o que foi verificado fazendo-se diversas varreduras para uma mesma amostra.

De acordo com a Figura 30, as amostras dopadas com 0,1 e 0,5at% de Eu apresentam a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  como dominante, o que evidencia emissão proveniente de centros de  $\text{Eu}^{3+}$  substitucionais a  $\text{Sn}^{4+}$  na rede de  $\text{SnO}_2$ . No entanto, o xerogel  $\text{SnO}_2$  dopado com 1at%Eu, apresenta uma forma de espectro de fotoluminescência que sugere que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  luminescentes podem estar próximos a superfície das partículas, devido a predominância da emissão via dipolos elétricos  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , sugerindo que a emissão vem de centros de  $\text{Eu}^{3+}$  de baixa simetria. É possível que haja emissão de íons  $\text{Eu}^{3+}$  substitucionais a  $\text{Sn}^{4+}$ , porém em baixa proporção, sendo predominante a emissão de centros de  $\text{Eu}^{3+}$  situados em sítios interfaciais, explicando a predominância da emissão do centro de baixa simetria observada no

espectro. A dopagem com 1at% de Eu excedeu em muito o limite de solubilidade, formando vários centros de Eu segregados na superfície. Através do cálculo das áreas das bandas de emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , nota-se um aumento da razão assimétrica de 0,01 para 5,2 quando se aumenta a concentração de 0,5 para 1at% de Eu, o que significa que elevando a concentração de  $Eu^{3+}$ , a transferência de energia é mais eficiente para íons com baixa simetria, ou seja, mais próximos da superfície das partículas, o que está relacionado com a maior concentração de centros  $Eu^{3+}$  nas regiões interfaciais.

Foi investigada também a dependência da emissão de Eu com a temperatura da medida. Sob excitação a 266nm, a evolução da emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  com a temperatura é mostrada na Figura 31 para as concentrações de 0,1 e 0,5at% de Eu.

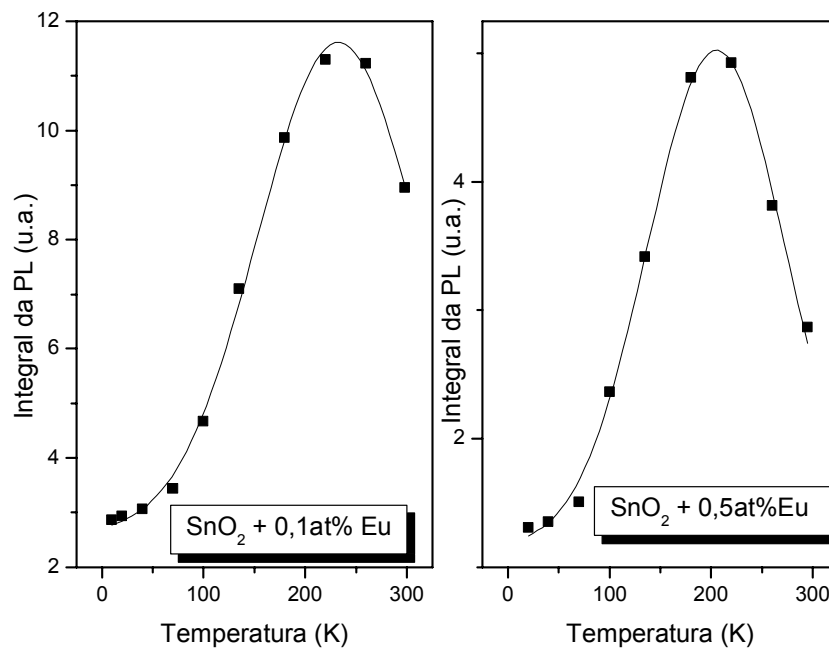


Figura 31: Integral da banda de emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  em função da temperatura para o xerogel  $SnO_2$  dopado com 0,1 e 0,5at% de Eu. (As linhas cheias são apenas guias para os olhos)

Observa-se pela Figura 31 um aumento da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  entre 10 e 240K. Somente para temperaturas superiores a 240K, o “quenching” da luminescência acontece. Acreditamos que entre 10 e 240K, não há emissão de fônons suficiente para competir com a transição radiativa. Isto pode ocorrer devido ao largo “gap” entre os níveis  ${}^5D_0$  e  ${}^7F_6$  que minimiza o efeito de emissão de fônons, que proporcionariam transições não-radiativas, e conseqüentemente diminuiria a luminescência. Segundo Weber (1968), transições assistidas por fônons do nível  ${}^5D_0$ , são insignificantes devido ao grande “gap” (833nm) entre  ${}^5D_0$  e o próximo nível inferior  ${}^7F_6$ . Trabalhando com amostras de  $Y_2O_3:Eu$ , ele observou que o tempo de vida de transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  não varia com a temperatura.

Deve-se considerar que a energia de excitação 4,66eV (266nm) é um pouco acima do “bandgap” da matriz, 3,6eV. Em trabalhos anteriores, excitando a 266nm, verificamos grande geração de pares elétron-buraco (MORAIS et al, 2004), promovendo excitação banda-banda do  $SnO_2$ . Isto nos leva a acreditar que este é o canal de excitação predominante.

A Figura 31 mostra ainda que entre as temperaturas de 8 e 240K, há um aumento na intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Embora o mecanismo principal de emissão seja a transferência de energia da matriz  $SnO_2$  para íons  $Eu^{3+}$ , pode ser considerada ainda excitação direta de íons  $Eu^{3+}$  através da excitação a 266nm. De acordo com o diagrama de Dieke, (1968) para os íons  $Eu^{3+}$ , há vários níveis de energia pouco espaçados energeticamente para este comprimento de onda. Assim devido a proximidade entre níveis de energia em torno de 266nm, transições decorrentes de agitação térmica podem contribuir com o aumento da população de elétrons em estados excitados, contribuindo com o aumento da intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Um comportamento similar a este, porém sob excitação a 488nm foi observado por Peng et al (2003), que atribui a influência da temperatura na emissão à proximidade entre os níveis  ${}^7F_j$  dos íons  $Eu^{3+}$ , o que facilita

transições decorrentes de agitação térmica. Ainda deve ser considerada a possibilidade de estar ocorrendo a fotoionização de ligações Eu-O (ZHANG, H. et al, 2005). Desta forma, pode-se ter um acréscimo de elétrons excitados pela carga das ligações Eu-O, o que poderia aumentar a população do nível  $^5D_0$ , depois de ocorridos decaimentos não radiativos até este nível. É importante mencionar que não foi verificada variação da intensidade de emissão em função da temperatura, sob excitação com o laser de  $Ar^+$  (488nm). Tal variação se deu somente em processos de transferência de energia da matriz  $SnO_2$  para  $Eu^{3+}$ , ou seja, sob excitação com o laser Nd:YAG (266nm), conforme já discutido.

Este comportamento com a temperatura, é muito importante no ponto de vista de aplicações do material, pois há uma alta emissão à temperatura ambiente, o que facilita sua operação em dispositivos. Da mesma forma que observado para a dopagem com  $Er^{3+}$ , duas famílias de  $Eu^{3+}$  são encontradas, uma substitucional a  $Sn^{4+}$  e outra na superfície das partículas.

### 5.3 Propriedades Elétricas

Nesta seção serão apresentados resultados que mostram a influência da incorporação de  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  em  $SnO_2$ , com relação ao comportamento elétrico. Os principais resultados são referentes a medidas de resistência (e conseqüente avaliação da resistividade) em função da temperatura em filmes finos, e ainda medidas de decaimento da corrente fotoexcitada, com a aplicação do modelo de captura de elétrons apresentado na seção 4.3.1. Devido a formação de vacâncias de oxigênio e/ou a presença de átomos de estanho intersticiais em seu processamento,  $SnO_2$  comporta-se como um semicondutor tipo-n. A natureza aceitadora proveniente da dopagem com íons  $Er^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$ , gera um alto grau de compensação de carga no material, formando um semicondutor compensado (MORAIS et al,

2005). Assim, considerando somente a natureza da dopagem, espera-se um aumento da resistividade do material em relação ao não dopado.

Por outro lado, podem ocorrer distorções na rede devido a diferença de tamanho dos raios iônicos entre os íons  $\text{Sn}^{4+}$  (0,690 Å) e os terras-raras,  $\text{Er}^{3+}$  (0,890 Å) e  $\text{Eu}^{3+}$  (0,947 Å) (SHANNON, 1976). Tais distorções podem contribuir também com a diminuição da condutividade. Outro fator que contribui para a alta resistividade é o pequeno tamanho dos cristalitos (grãos) do material, da ordem de 5-10nm (GERALDO et al, 2007), formando um material com um enorme número de grãos e barreiras de potencial intergranulares que diminuem a mobilidade eletrônica. O espalhamento no contorno de grão é considerado o mecanismo dominante de condução em  $\text{SnO}_2$  (SHANTHI et al, 1981), independente da dopagem. Além disso, com o baixo limite de solubilidade, de aproximadamente 0,05at% de terras raras em  $\text{SnO}_2$  (MATSUOKA et al, 1978, 1983), o excesso de dopante pode formar clusters de uma fase secundária na superfície das partículas, contribuindo para a captura de elétrons. Estas são algumas das propriedades exploradas em nossas caracterizações elétricas. A Figura 32 ilustra estas características, mostrando a variação da resistividade dos filmes em função da concentração de Er.

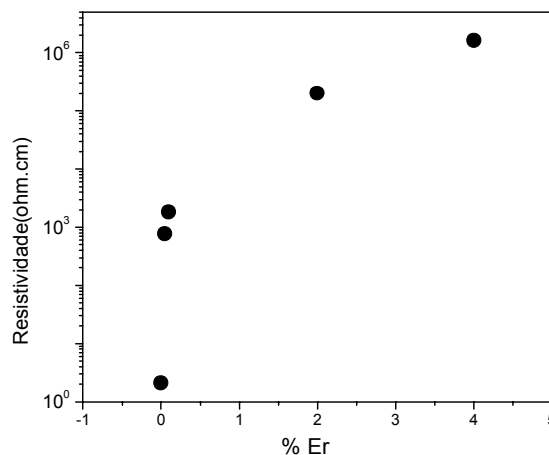


Figura 32: Variação da resistividade de filmes de  $\text{SnO}_2$  em função da concentração de dopante Er, à temperatura ambiente.

Observa-se pela Figura 32 um aumento da resistividade de até 6 ordens de magnitude em relação ao filme não dopado. Buscando uma melhor compreensão da influência do dopante na matriz  $\text{SnO}_2$ , foi avaliado o comportamento da resistividade em função da temperatura no filme não dopado e dopado com 0,05 e 0,1at% de Er, além do filme dopado com 0,1at% de Eu, conforme pode ser visto na Figura 33. É importante mencionar que, para ambas as dopagens, os filmes com concentrações superiores a 0,1at%, apresentam resistividades tão altas que levam a flutuações (ruídos) dificultando a utilização do eletrômetro, impossibilitando uma leitura precisa dos dados.

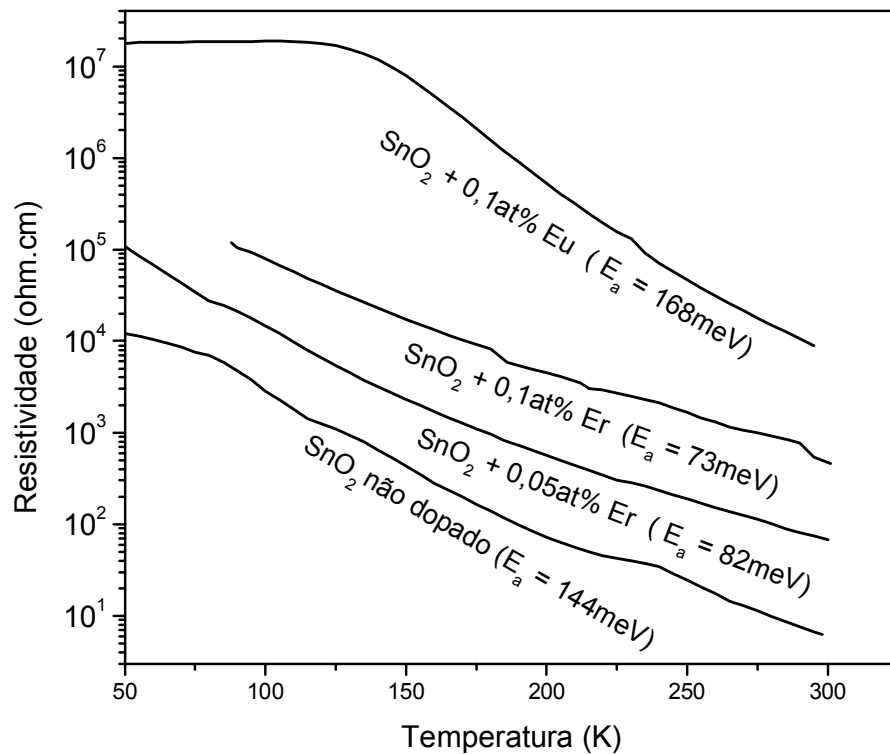


Figura 33: Resistividade em função da temperatura para  $\text{SnO}_2$  não dopado,  $\text{SnO}_2$  dopado com 0,05 e 0,1at% de Er e  $\text{SnO}_2\text{:Eu}$  (0,1at%).  $E_a$  = Energia de ativação.

Nota-se pela Figura 33, um aumento da resistividade à medida que se aumenta a concentração de Er e Eu. O filme dopado com Eu possui maior resistividade em relação ao



dopado com Er, o que pode estar ligado a maior distorção da rede em SnO<sub>2</sub>:Eu, devido a seu maior raio iônico em relação ao Er<sup>3+</sup>. Isto pode gerar centros interfaciais de captura de elétrons, diminuindo a condutividade. Através de um gráfico de Arrhenius, foram estimados os valores de energia de ativação, também indicados na Figura 33. Para a amostra não dopada, o valor de 144meV é concordante com um nível profundo de vacâncias de oxigênio (SAMSON; FONSTAD, 1973), doador de elétrons em SnO<sub>2</sub>. Assim, a amostra não dopada possui menor resistividade em relação as dopadas. As energias de ativação para os filmes dopados com Er e Eu serão discutidas no decorrer deste trabalho.

A introdução de Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> em SnO<sub>2</sub> causa grandes alterações em suas propriedades elétricas, conforme mostrado. Uma forma de avaliarmos parte destas alterações foi através do estudo dos mecanismos de captura de elétrons fotoexcitados com energia um pouco acima do “bandgap” da matriz, ou seja, pela incidência de luz do quarto harmônico de um laser Nd:YAG (266nm). Depois de excitado até um ponto próximo de sua saturação, foi removida a fonte de luz, e medido o decaimento da corrente elétrica em função do tempo. Em trabalhos anteriores (MORAIS, 2002; MORAIS et al, 2004), com medidas a baixa temperatura, 70K, verificou-se que em filmes finos de SnO<sub>2</sub> não dopados, a condutividade permanecia constante durante longos intervalos de tempo após remoção do laser, resultando em um efeito conhecido como fotocondutividade persistente, que está associado a algum tipo de relaxação da rede. A condutividade só retornava ao valor original após alguns dias, à temperatura ambiente, desde que a amostra fosse mantida em atmosfera de ar, possibilitando captura de elétrons por espécies de oxigênio e conseqüentemente diminuição da condutividade.

Com relação aos filmes dopados com Er, o efeito de fotocondutividade persistente não era tão evidente, observando-se um decaimento exponencial da condutividade fotoexcitada. Mais recentemente, observamos que mesmo amostras não dopadas apresentam

certo decaimento em temperaturas mais altas. Assim, estes experimentos foram feitos para o intervalo de temperatura entre 200 e 300K, tanto para amostras dopadas como não dopadas. A análise destas medidas foi feita através do modelo de captura de elétrons descrito em 4.3.1, o que possibilitou quantificar os dados de decaimento da condutividade em função da temperatura.

### 5.3.1 Análises pelo Modelo de Captura de Elétrons Fotoexcitados

A Figura 34 (a,b,c e d) mostra este decaimento para os filmes de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com 0,05; 0,1 e 4at% de Er, respectivamente.

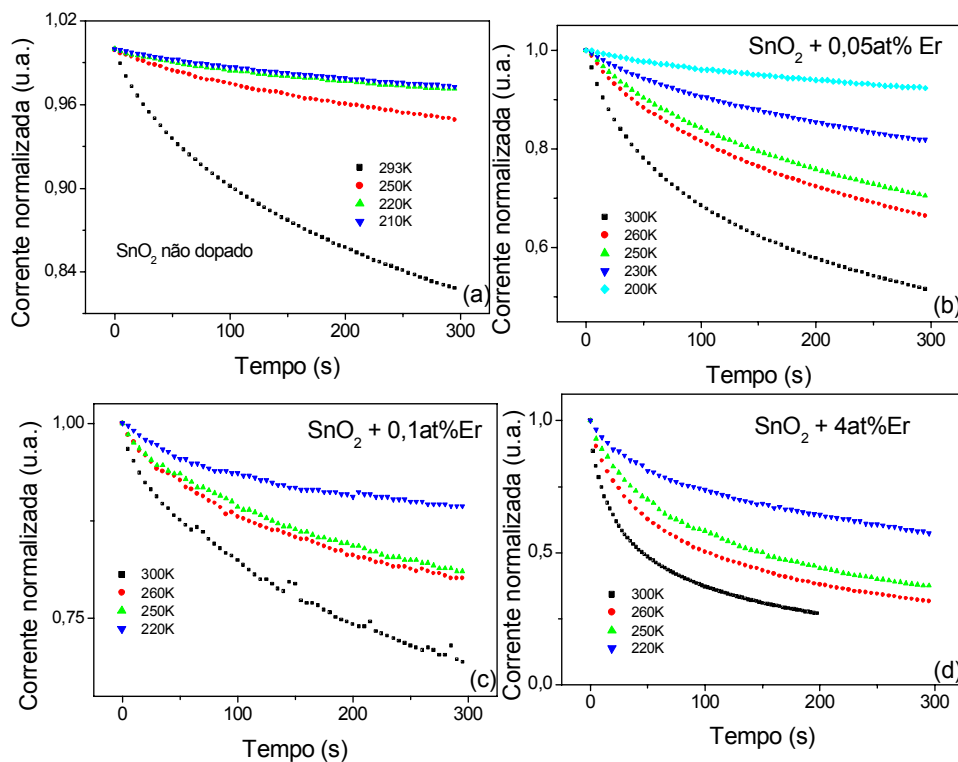


Figura 34: Decaimento da corrente fotoexcitada em várias temperaturas para o filme de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com 0,05; 0,1 e 4at% de Er.

É possível ver através da Figura 34 que o decaimento da corrente fotoexcitada é dependente da concentração de dopante e temperatura da medida. Quanto maior a temperatura e maior a concentração de Er, maior é a taxa de captura dos elétrons. Isso pode ser visto comparando, por exemplo, os dados referentes ao filme não dopado e dopado com 0,05 e 4at% de Er. A 300K, para o filme não dopado, a corrente elétrica no tempo final, 300s, diminui aproximadamente 15% de seu valor inicial, enquanto que os filmes dopados com 0,05, e 4at% de Er, a corrente diminui aproximadamente 50 e 70% do valor inicial, ou seja, houve um decaimento maior da corrente elétrica. Fazendo uso do modelo proposto, a partir dos dados da Figura 34, foi graficado até os 20 segundos iniciais, a resistência da amostra em função do tempo, mostrado na Figura 35. Para o filme com 4at% de Er, o tempo escolhido foi menor (10s), já que o decaimento é mais rápido para esta dopagem. Este modelo prevê a captura de elétrons tanto por defeitos relacionados a oxigênio quanto por centros de Er. Certamente os dois defeitos são ativos no processo de captura, porém com seções de choque e tempo de captura diferentes. Comparando os tempos de captura de filmes não dopados com os dopados, é fácil perceber que o decaimento é mais suave em amostras não dopadas. Assim, acredita-se que a captura por centros de  $\text{Er}^{3+}$  é dominante para curtos intervalos de tempo nas amostras dopadas com terras-raras, e a partir de intervalos maiores a captura por vacâncias de oxigênio passa a competir. Portanto, escolhe-se o intervalo inicial de tempo (até 20s) para se garantir que a análise está sendo feita apenas para o nível dominante de captura.

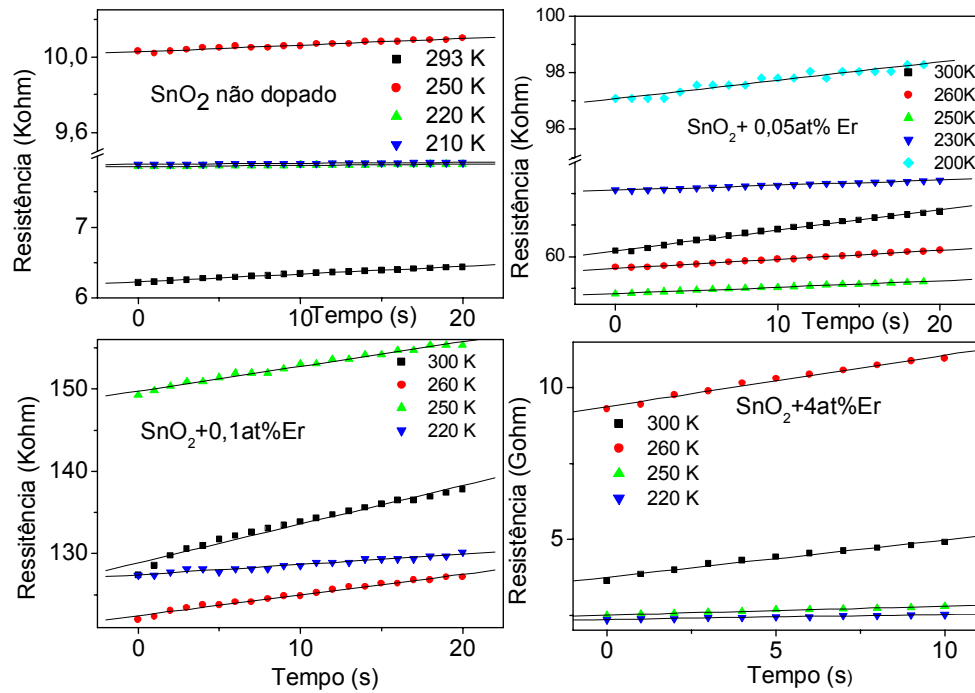


Figura 35: Resistência em função do tempo para SnO<sub>2</sub> não dopado e SnO<sub>2</sub> dopado com 0,05; 0,1 e 4at% de Er.

O experimento de decaimento da condutividade foi realizado também em filmes dopados com Eu, aplicando o modelo de captura descrito. A Figura 36 mostra os gráficos de decaimento da corrente para diversas temperaturas entre 300 e 240K, em filmes de SnO<sub>2</sub> dopados com 0,1 e 1at% de Eu, Figuras 36(a) e 36(b), respectivamente.

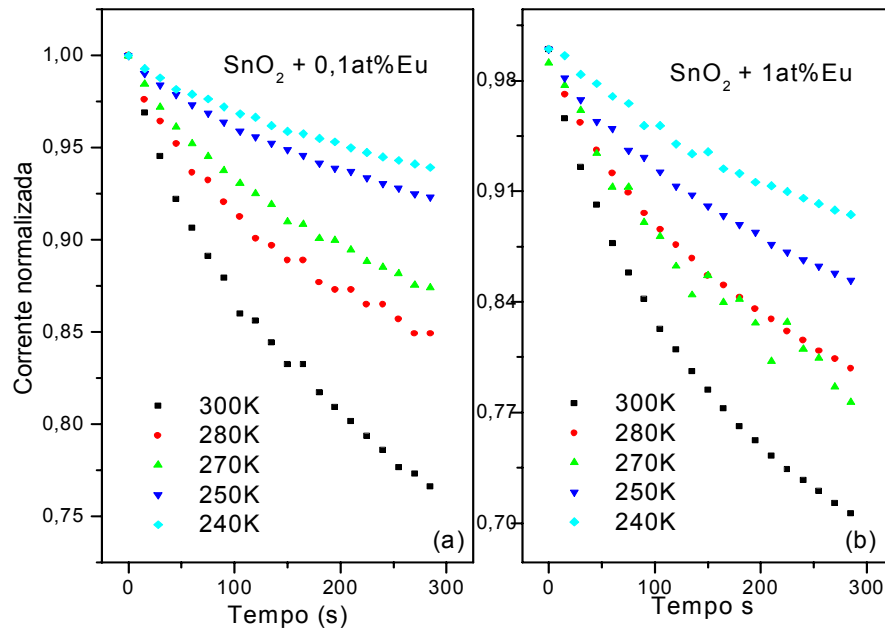


Figura 36: Decaimento da corrente para diversas temperaturas em filmes de SnO<sub>2</sub> dopados com Eu, (a) 0,1at% de Eu, (b) 1at% de Eu.

Através da Figura 36 é visto que aumento da temperatura promove o decaimento mais rápido dos elétrons fotoexcitados, assim como no caso da dopagem com Er, o aumento da concentração de Eu torna a taxa de captura maior, ou seja, para uma maior concentração de Eu, o decaimento é mais rápido. Isso pode ser visto comparando os dados das partes (a) e (b) da Figura 36. Por exemplo, à 300K, para o filme dopado com 0,1at% de Eu, a corrente elétrica no tempo final, 300s, diminui 25% de seu valor inicial, enquanto que o filme dopado com 1at% de Eu, diminui 30% do valor inicial, ou seja, houve um decaimento maior da corrente elétrica. Aplicando o modelo de captura de elétrons, e fazendo um gráfico de resistência em função do tempo, para os 20s iniciais do decaimento da corrente, temos o comportamento mostrado na Figura 37. As partes (a) e (b) referem-se a dopagem com 0,1 e 1at% de Eu, respectivamente.

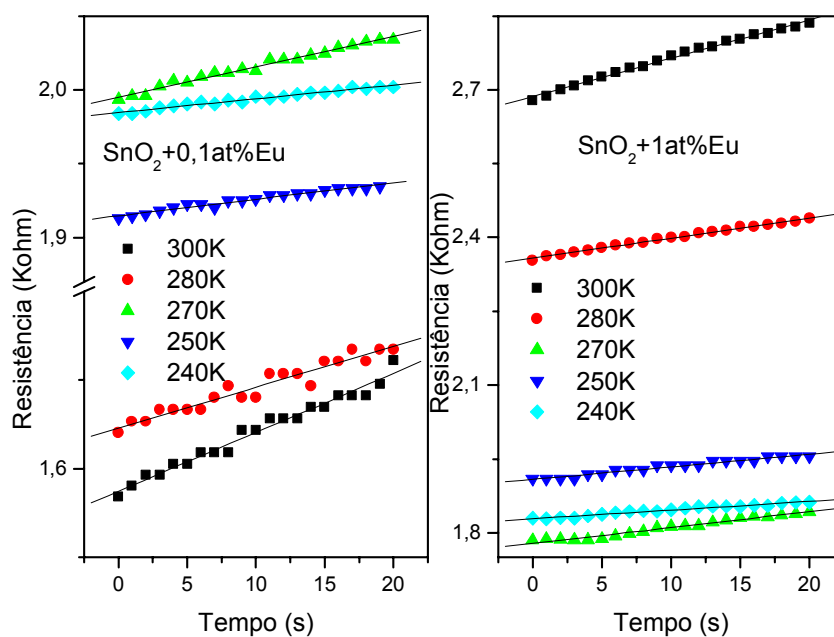


Figura 37: Resistência em função do tempo para os filmes de SnO<sub>2</sub>:Eu (0,1 e 1at%)

Os dados experimentais apresentados nas Figuras 35 e 37 satisfazem uma reta, e através do cálculo de seu coeficiente angular, e de acordo com o modelo já apresentado na seção 4.3.1, através um gráfico de  $\ln(\text{slope}/T)$  em função de  $T^{-1}$ , pode ser estimado a quantidade  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  diretamente pela inclinação da curva. Tal gráfico é mostrado na Figura 38, que traz os dados resultantes da aplicação do modelo para todas as amostras analisadas, os filmes dopados com Er, parte (a), e os filmes não dopado e dopado com Eu, 38(b).

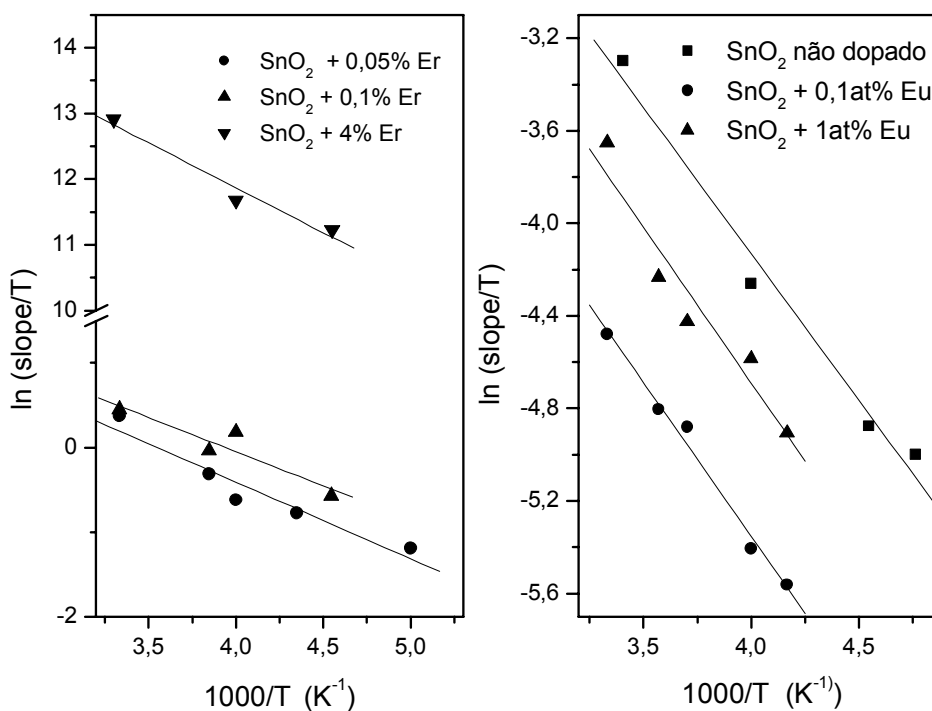


Figura 38:  $\ln(\text{slope}/T)$  em função de  $T^{-1}$  em (a)  $\text{SnO}_2$ :Er (0,05, 0,1 e 4at%) e (b)  $\text{SnO}_2$  não dopado e  $\text{SnO}_2$ :Eu (0,1 e 1at%).

Através das inclinações das curvas da Figura 38, foi calculada a quantidade ( $E_{\text{cap}} - \phi$ ) para todas as amostras. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 6, que mostra também as energias de ativação ( $E_a$ ) obtidas do gráfico de Arrhenius dos dados de resistividade em função da temperatura, como apresentados na Figura 33. Devido a imprecisão em medidas de resistência em função da temperatura para concentrações superiores a 0,1at%, conforme já discutido, não foi possível estimar os valores da  $E_a$  para os filmes de  $\text{SnO}_2$ :1at% de Eu e  $\text{SnO}_2$ :4at% de Er.

Tabela 6: Barreiras de potencial obtidas pelo modelo de captura e gráfico de Arrhenius de curvas de Resistência em função da temperatura.

amostras energias	SnO <sub>2</sub> não dopado	SnO <sub>2</sub> :Er (at%)			SnO <sub>2</sub> :Eu (at%)	
		0,05	0,1	4	0,1	1
$E_{cap} - \phi$ (meV)	110	78	70	118	113	116
$E_a$ (meV)	144	82	73	-	168	-

Assim, se o valor de  $\phi$  for conhecido pode-se calcular  $E_{cap}$ . Utilizando o valor de 30meV encontrado por Zhang e Ma (1996), para amostras com grãos significativamente maiores que as nossas, para o filme não dopado obtém-se o valor de 140meV para a energia de captura  $E_{cap}$ , o que está em bom acordo com um nível de ionização de vacâncias de oxigênio reportado na literatura (SAMSON; FONSTAD, 1973), e também com a energia obtida do gráfico de Arrhenius, conforme já discutido. No entanto, o valor de 30meV é proposto para amostras com grãos da ordem de 100nm, onde o espalhamento no contorno de grão não é o mecanismo dominante (ZHANG, D,H.; MA, 1996). Nas amostras estudadas aqui, os grãos são da ordem de 5-10nm com uma grande contribuição do contorno de grão para a condutividade. Assim, espera-se que o valor de  $\phi$ , de modo geral, seja maior que 30meV.

Analisando os resultados referentes a dopagem com Er, a quantidade ( $E_{cap} - \phi$ ) diminui até o limite de solubilidade (até 0,1at% Er) ser alcançado. Assim, para baixas concentrações de Er, considerando que  $\phi$  permaneça inalterada, a energia de captura  $E_{cap}$  diminui, o que é coerente como maior decaimento observado à medida que se aumenta a concentração de Er. Quando este limite é ultrapassado, o excesso de Er fica segregado na superfície das partículas. Assim, capturas por dois centros distintos de Er tornam-se possíveis,



com seções de choque e tempos de captura diferentes, ou seja, centros substitucionais a  $\text{Sn}^{4+}$  até o limite de solubilidade e centros de Er segregado na superfície das partículas, pois para altos níveis de dopagem, os centros interfaciais são dominantes. Como o decaimento observado nas medidas foi maior para a concentração de 4at% de Er, esperávamos que a energia de captura  $E_{\text{cap}}$  fosse menor. Porém, nosso modelo dá como resultado final a diferença entre  $E_{\text{cap}}$  e  $\phi$ , sendo observado um valor de  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  maior, 118meV. Então, além da possibilidade de centros distintos de captura, acreditamos ainda em uma razoável diminuição de  $\phi$  quando se aumenta a concentração de Er para 4at%. Assim, se  $\phi$  diminui,  $E_{\text{cap}}$  também diminui, podendo chegar a valores menores que aos encontrados para as concentrações de 0,05 e 0,1at% de Er, o que justifica o maior decaimento observado. A hipótese para justificar a diminuição de  $\phi$  está baseada em um trabalho recente (GERALDO et al, 2007) que discute a possibilidade de um decréscimo de  $\phi$ , através de medidas de EXAFS na borda K do Sb em filmes finos de  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ . Neste trabalho, foi constatado que o aumento da concentração de Sb promove sua incorporação em sítios substitucionais na superfície das partículas (contorno de grão). As análises indicam aumento do número de vacâncias de oxigênio nas vizinhanças de Sb, aumentando a densidade eletrônica nesta região e como decorrência diminuição da barreira de potencial entre grãos. Supondo-se que o mesmo efeito ocorra com o aumento da dopagem com Er, a altura da barreira pode diminuir, quando comparado com o valor da barreira para os outros filmes analisados, o que explicaria o maior valor encontrado de  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  para a dopagem com 4at% de Er.

Conforme mostra a Tabela 6, comparando os valores obtidos para a energia de ativação  $E_a$  com  $(E_{\text{cap}} - \phi)$ , é importante mencionar o acordo existente entre estas energias. Estes resultados podem significar que a energia de ativação obtida pelo método convencional, através do gráfico de Arrhenius, pode não ser preciso para materiais com dimensões nanoscópicas, pois considerando-se que a captura pelos centros de carga envolve algum tipo

de relaxação na rede (ver Figura 14), o valor obtido do gráfico de Arrhenius pode ser referente a diferença entre a energia de captura e a altura da barreira de potencial entre grãos ( $E_{\text{cap}} - \phi$ ), e não à distância do nível de energia referente ao defeito à B.C., internamente ao “gap”. Para a dopagem com 4at% de Er, não foi possível fazer medidas de resistência em função da temperatura devido a limitações experimentais que não permitiram avaliar a resistência anormalmente alta do filme, principalmente para baixas temperaturas.

A Figura 39 traz, para efeito de comparação, as curvas de decaimento da corrente normalizada para os filmes de SnO<sub>2</sub> dopados com 0,1at% de Er e Eu.

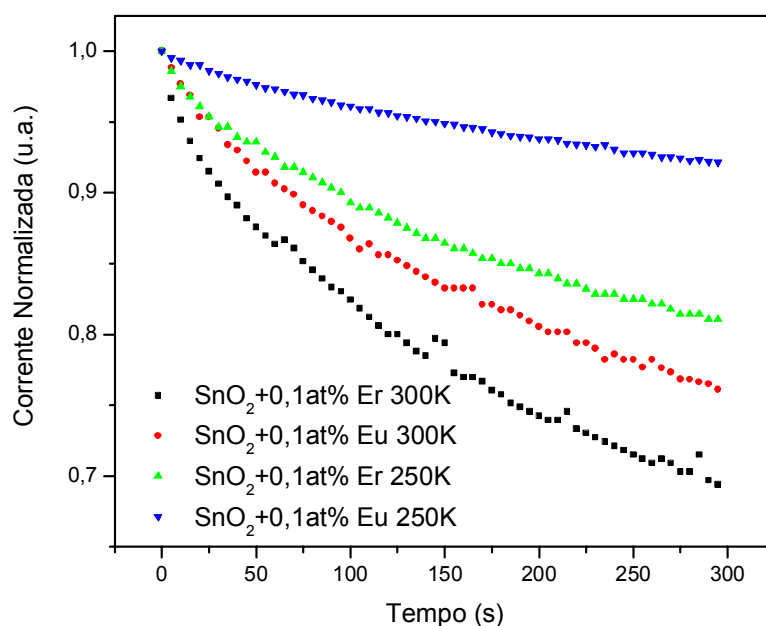


Figura 39: Decaimento da corrente fotoexcitada para as concentrações de 0,1at% de Er e Eu nas temperaturas de 300 e 250K

O decaimento observado na Figura 39 é maior para a dopagem com Er em ambas as temperaturas, e então, o valor de  $E_{\text{cap}}$  deve ser menor em SnO<sub>2</sub>:Er que em relação aos filmes dopados com Eu. Isto é consistente com os valores obtidos para a diferença de energia

$(E_{\text{cap}} - \phi)$  em  $\text{SnO}_2:0,1\text{at\%Er}$  (70meV) e  $\text{SnO}_2:0,1\text{at\%Eu}$  (113meV). Supondo barreiras de potencial com alturas similares nestas duas amostras, o valor de  $E_{\text{cap}}$  será menor em  $\text{SnO}_2$  dopado com Er. Conforme pode ser visto na Tabela 6,  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  permanece praticamente inalterado, tendo um pequeno aumento de 113 para 116meV quando a concentração de Eu aumenta de 0,1 para 1at%. Como o decaimento é mais rápido quanto maior a concentração de Eu, o valor de  $E_{\text{cap}}$  deveria diminuir com o aumento da concentração de Eu. Tal decréscimo em  $E_{\text{cap}}$  pode ser associado à possibilidade de ocorrência de captura por centros distintos de Eu, ou seja, centros substitucionais a  $\text{Sn}^{4+}$  e centros superficiais, uma vez que a solubilidade de Eu em  $\text{SnO}_2$  foi ultrapassada, levando a agregados de Eu na superfície das partículas. Com isso a barreira de potencial no contorno de grão seria alterada, o que poderia explicar a pequena variação no valor de  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  para amostras dopadas com Eu.

Foi feita também uma análise qualitativa que mostra a dependência da captura de elétrons em função da pressão na câmara de medida para amostras não dopadas a temperatura ambiente, como mostra a Figura 40.

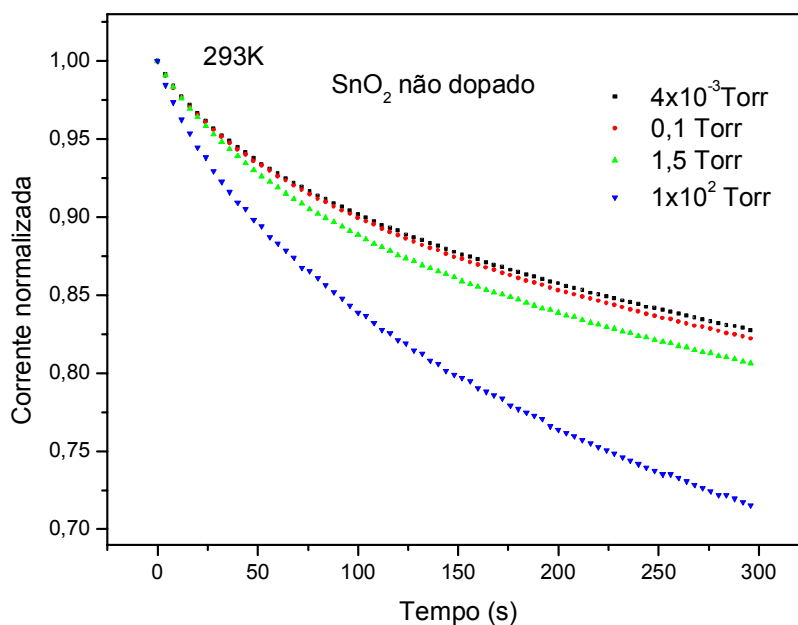


Figura 40: Decaimento da corrente fotoexcitada em função da pressão para  $\text{SnO}_2$  não dopado a temperatura ambiente

De acordo com a Figura 40, conforme se diminui a pressão na câmara, a captura de elétrons torna-se mais lenta também. A adsorção de espécies de oxigênio na superfície e contorno de grão age como centros de captura de elétrons, o que provoca o rápido decaimento quando a pressão é alta. Em outras palavras, oxigênio superficial pode aprisionar elétrons, diminuindo a condutividade. Com o constante funcionamento da bomba de vácuo, a quantidade de oxigênio também diminui e o decaimento observado é mais suave porque há menos oxigênio para adsorver e contribuir para a captura. Então, para baixas pressões, a captura é dominada completamente por vacâncias de oxigênio, já que a quantidade de oxigênio superficial é bastante reduzida.

De uma maneira geral, acreditamos que o estudo da ionização óptica e captura por centros relacionados a vacâncias de oxigênio e aos terras-raras Er e Eu apresentado aqui, contribuirá para o melhor conhecimento do material visando sua utilização como dispositivos opto-eletrônicos, como por exemplo em dispositivos eletroluminescentes a filmes finos (TFEL), que é nossa proposta a médio prazo. O mecanismo exato de relaxação da rede, que ocorre durante o processo de captura, é assunto para uma investigação futura. Nossa contribuição é a de detectar a provável existência da relaxação da rede.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos e xerogéis de dióxido de estanho, dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  feitos via sol-gel, buscando se entender os mecanismos de excitação e emissão eficiente de luz dos íons terras-raras na matriz. As diversas caracterizações feitas nas amostras (pós e filmes finos), mostraram-se fundamentais para o esclarecimento dos fenômenos envolvidos nestes processos.

Em relação as propriedades estruturais, a análise se baseou em dados de difração de raios X e refinamentos pelo método Rietveld. Em todas as amostras, tanto na forma de filmes finos quanto em xerogéis, observou-se a presença da estrutura rutilo, fase cassiterita, iniciando a cristalização com tratamento térmico a partir de  $400^\circ\text{C}$ . Além disso, a variação da temperatura de tratamento térmico de  $400$  a  $1000^\circ\text{C}$  promoveu o crescimento do cristalito, cujo tamanho foi estimado através da equação de Scherrer e sendo encontrado valores de  $5$  a  $20\text{nm}$ . De uma maneira geral, os cálculos do diâmetro médio dos cristalitos para xerogéis tratados a  $1000^\circ\text{C}$  em função da concentração de dopantes, revelaram que o aumento da concentração dos terras-raras inibe o crescimento dos cristalitos, ou seja, há uma diminuição do tamanho dos cristalitos. Isto está associado a presença de dopante na superfície das partículas.

Nas amostras feitas sob a forma de xerogéis, foi verificada ainda uma orientação randômica dos cristalitos, independente da temperatura de tratamento térmico e da concentração de dopantes. Já para as feitas na forma de filmes finos, depositados sobre substrato de vidro comum, a direção (101) foi a preferencial de crescimento. À medida que se aumentou a dopagem com Er e Eu, os filmes passaram a ser não texturizados, assim como nos xerogéis, sem apresentar, portanto, uma direção preferencial de crescimento.

Verificou-se através de refinamentos Rietveld em xerogéis tratados a 1000°C, que as amostras dopadas com elevadas concentrações de Er e Eu, apresentaram maior desordem estrutural que amostras com baixa concentração. Uma desordem estrutural similar as dopadas com alta concentração de terras-raras, foi observada para as amostras não dopadas, devido a formação de vacâncias de oxigênio durante o processamento. Esta desordem pode ser verificada também pela tetragonalidade (razão  $c/a$ ), onde notou-se que para concentrações superiores a 2at% de Er e 0,5at% de Eu, os íons terras-raras não entravam na rede cassiterita  $\text{SnO}_2$ , tendo seu átomos segregados na superfície das partículas, uma vez que a razão  $c/a$  permaneceu inalterada. Por meio dos parâmetros de rede obtidos, foi calculado o volume da cela unitária em  $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ , e o resultado mostrou uma diminuição do volume com o aumento da dopagem com Eu, o que está relacionado com a concentração de vacâncias de oxigênio. Assim, há uma menor quantidade de vacâncias de oxigênio para amostras com concentrações maiores de Eu, o que é mais um indicativo do aumento da resistividade elétrica conforme se aumenta a concentração de dopante. Vale lembrar que vacâncias de oxigênio agem como doadores de elétrons para a banda de condução, e portanto, a menor quantidade de vacâncias implica em um menor número de portadores de elétrons.

Sendo assim, o reduzido tamanho de cristalito estimado e suas respectivas interfaces tem forte influência nas propriedades ópticas e elétricas do material, sendo possível identificar centros de terras-raras distintos, substitucionais a  $\text{Sn}^{4+}$  na rede de  $\text{SnO}_2$  e centros relacionados a segregação na superfície das partículas.

Com relação às propriedades ópticas investigadas, resultados promissores foram obtidos para ambos os dopantes em  $\text{SnO}_2$ , o que foi verificado através de espectros de fotoluminescência. Em xerogéis de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$ , foi obtida uma emissão eficiente no infravermelho em torno de 1540nm, que foi detectada tanto por excitação direta de íons  $\text{Er}^{3+}$ , quanto por processos de transferência de energia, seja da matriz  $\text{SnO}_2$  via excitação banda-

banda, seja pela codopagem com íons  $\text{Yb}^{3+}$  agindo como sintetizadores. Neste caso, verificou-se que a transferência é eficiente para íons segregados na superfície das partículas. Outro dado tecnologicamente relevante foi a pequena perda de emissão verificada em medidas de fotoluminescência em função da temperatura. Ou seja, o “quenching” térmico da luminescência foi mínimo, o que torna o material adequado para operar à temperatura ambiente, fato este muito importante para futuras aplicações em dispositivos. Da análise dos dados de fotoluminescência, foram retiradas algumas informações a respeito da localização de íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz, sendo observado que há emissão destes terras-raras triplamente ionizados substitucionais a  $\text{Sn}^{4+}$  e também segregado na superfície das partículas.

As propriedades luminescentes foram também estudadas em xerogéis de  $\text{SnO}_2:\text{Eu}$  através da excitação com um laser de Nd:YAG (266nm) e  $\text{Ar}^+$  (488nm), o que permitiu, assim como no caso do  $\text{Er}^{3+}$ , distinguir duas famílias de  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$ : uma em que  $\text{Eu}^{3+}$  entra de forma substitucional a  $\text{Sn}^{4+}$  e outra em que fica segregado na superfície nas partículas. A excitação a 266nm promove excitação banda-banda da matriz de  $\text{SnO}_2$  e eficiente transferência de energia para íons  $\text{Eu}^{3+}$  substitucionais a  $\text{Sn}^{4+}$  na rede de  $\text{SnO}_2$  até o limite de 0,5at% de dopagem. Acima deste nível, a transferência de energia provavelmente ocorreu também para íons substitucionais, porém superficiais, próximos a superfície das partículas, de menor simetria. Pela análise da emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  sob excitação a 266nm em função da temperatura, notou-se que o “quenching” da luminescência ocorre somente para temperaturas superiores a 240K, devido a modesta participação de fônons nesta transição. Assim,  $\text{SnO}_2$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  possui luminescência considerável à temperatura ambiente, o que o torna atraente para aplicações tecnológicas.

Um avanço obtido na busca de aplicações opto-eletrônicas nesta pesquisa, foi a detecção da emissão de luz em filmes finos, ao redor de 530nm. Esta emissão coincide com a transição do estado excitado  $^2\text{H}_{11/2}$  para o fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ . A forma alargada da banda de

emissão pode estar relacionada com a não-homogeneidade das vizinhanças do centro emissor, uma vez que a dopagem nestes filmes excedeu muito o limite de solubilidade de terras-raras em SnO<sub>2</sub>, formando um excesso no contorno de grão. É importante ressaltar a obtenção de emissão em filmes finos, pois estes são mais apropriados para aplicação em dispositivos, como por exemplo células eletroluminescentes.

Quanto às propriedades elétricas, foi observado que o caráter aceitador dos dopantes Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> em SnO<sub>2</sub> tipo-n, gera um alto grau de compensação de carga, aumentando a resistividade. Somado a isto, a dimensão nanoscópica dos cristalitos aumenta o número de grãos no material, fazendo com que as barreiras de potencial no contorno de grão tenham maior interferência na mobilidade eletrônica. Dados de resistividade chegaram a ordem de 10<sup>6</sup> ohm.cm para dopagem com Er e Eu. Análises dos resultados de decaimento da corrente fotoexcitada em SnO<sub>2</sub> demonstraram que os centros de Er e Eu são termicamente ativados, e o decaimento é dependente da temperatura e da concentração do dopante. Quanto maior a concentração e a temperatura, maior é a taxa de captura, e mais rápido é o decaimento. Através do modelo de captura dos elétrons fotoexcitados, calculou-se a diferença entre a barreira de captura pelo defeito e a barreira de potencial intergranular ( $E_{cap} - \phi$ ) para filmes não dopados e dopados com diferentes concentrações de Er e Eu. Espera-se que o decaimento mais rápido observado à medida que se aumenta a concentração de dopantes seja resultado da diminuição da barreira de captura  $E_{cap}$ . Assim, quanto menor a barreira, mais elétrons podem sobrepô-la e ser capturado pelos defeitos. Porém, o modelo não forneceu o valor exato de  $E_{cap}$ , e sim uma dependência com  $\phi$ , que pode ser um valor variável, dependendo da concentração de dopantes e vacâncias que se alojam nas proximidades do contorno de grão.

Em relação aos resultados obtidos com Er, verificou-se que os valores de ( $E_{cap} - \phi$ ) diminuem com o aumento da concentração de Er até 0,1at%, valor este que está dentro da



solubilidade. Porém, elevando-se a concentração para 4at%, e conseqüentemente ultrapassando a solubilidade, obtem-se um aumento no valor de  $(E_{\text{cap}} - \phi)$ . Neste caso, a captura pode estar ocorrendo por outros centros de  $\text{Er}^{3+}$ , provavelmente relacionados a segregação de Er na superfície. Outra hipótese para explicar o aumento de  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  em  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  (4at%), é uma possível alteração para um menor valor da altura de  $\phi$ . Assim, se  $\phi$  diminui,  $E_{\text{cap}}$  também diminui, e  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  poderia aumentar. Para a dopagem com Eu, o resultado qualitativo foi o mesmo que o obtido para o Er. No entanto, quantitativamente, os valores de  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  praticamente não se alteraram, ou melhor, tiveram um pequeno aumento proporcional a concentração de Eu. Também acreditamos em um menor  $E_{\text{cap}}$  quanto maior a dopagem com Eu. Como o raio iônico do  $\text{Eu}^{3+}$  é maior que o do  $\text{Er}^{3+}$ , espera-se uma menor solubilidade de Eu que de Er em  $\text{SnO}_2$ . Então, com solubilidades diferentes, acreditamos que centros de captura interfaciais competem com centros substitucionais, de forma mais ativa em  $\text{SnO}_2$  dopado com Eu, mesmo em baixas concentrações (0,1at% de Eu), o que explica o pequeno aumento de  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  observado. É importante ressaltar que o modelo prevê a captura de elétrons por centros de carga unitária e que tais centros tem tempos de captura diferentes e as seções de choque de Eu substitucional e interfacial podem ser diferentes, sendo difícil separar a contribuição efetiva de cada um.

Além disso, análises pelo método Rietveld mostraram uma maior desordem ( $R_B$ ) para Eu que para Er, quando comparamos uma mesma concentração (0,1at% RE). Deste modo, maior é o valor de  $E_{\text{cap}}$  esperado para que ocorra o processo de relaxação da rede e o decaimento. Este raciocínio está de acordo com o maior  $(E_{\text{cap}} - \phi)$  obtido para filmes dopados com Eu, ou seja, um decaimento mais lento em relação a dopagem com Er. A compreensão total dos centros de captura de Er para altas dopagens ainda carece de investigação, o que poderá ser auxiliado com a excitação destes centros via campo-elétrico, para possíveis aplicações como dispositivos eletroluminescentes.

De uma maneira geral, verificamos que características estruturais, ópticas e elétricas do material estão relacionadas com fenômenos ligados às vacâncias de oxigênio e adição de impurezas (dopagem). Foi observado neste trabalho processos de excitação e emissão eficiente de luz dos íons terras-raras em  $\text{SnO}_2$ , sendo obtidos resultados promissores tanto em amostras na forma de filmes finos como xerogéis, com emissão eficiente à temperatura ambiente, o que torna o material interessante para aplicação tecnológica. O estudo feito neste doutorado buscou adquirir um conhecimento mais aprofundado sobre os fenômenos físicos relacionados principalmente a estes processos de excitação e emissão. Com isso, espero contribuir, a médio prazo, para possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos, especialmente em filmes finos eletroluminescentes.

## REFERÊNCIAS

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.

BELL, M. J. V.; NUNES, L. A. O.; ZANATTA, A. R. J. Optical and structural properties of laser annealed Er-doped amorphous silicon thin films. **Journal of Applied Physics**, v.86, n.1, p. 701-703, 1999.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Luminescent Materials, Berlin: Springer- Verlag, 1994.

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

BRITO, G.E.S. et al. Short range order evolution in the preparation of SnO<sub>2</sub> based materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.8, n.1-3, p. 261-268, 1997

BUENO, P. R.; VARELA, J.A., LONGO, E. Admittance and dielectric spectroscopy of polycrystalline semiconductors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4313-4320, 2007

CASSIA-SANTOS, M.R. et al. Recent research developments in SnO<sub>2</sub>-based varistors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, n.1, p. 1-9, 2005.

CHANG, S. J.; NAYAK, D. K.; SHIRAKI, Y. 1.54  $\mu\text{m}$  electroluminescence from erbium-doped SiGe light emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n.3, p.1426-1428, 1998.

CHEN, J. H. et al Room-temperature 1.5  $\mu\text{m}$  luminescence of co-deposited erbium and germanium. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 15, p.2182-2184, 1995.

COFFA, S. et al. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si. **Physical Review B**, v.49, n.23, p.16313-16320, 1994.

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

CULP, T. D. et al. Photoluminescence and free carrier interactions in erbium-doped GaAs. **Journal of Applied Physics**, v.83, n.9, p.4918- 4927, 1998.

DIEKE, G.H. Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals. Baltimore, John Wiley & Sons, 1968.

DIEN, E.; LAURENT, J. M.; SMITH, A. Comparison of optical and electrical characteristics of SnO<sub>2</sub>-based thin films deposited by pyrosol from different tin precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v.19, n.6-7, p.787-789, 1999.

DOBSON, T.W.; SCALVI, L.V.A.; WAGER, J.F. Transient decay of persistent photoconductivity in Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As. **Journal of Applied Physics**, v.68, n.2, p.601-605, 1990.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, Rio de Janeiro, 10 ed. Rio de Janeiro, Editora Campus, 1979

ENNEM, H. et al. 1.54- $\mu$ m luminescence of Er-implanted semiconductors and silicon. **Applied Physics Letters**, v.43, n.10, p.943-945, 1983.

FAVENNEC, P. N. et al. Luminescence of Er implanted in various semiconductors: IV, III-V, II-VI materials. **Electronics Letters**, v.25, n.11, p.718-719, 1989

FONTANESI, C. et al. Characterisation of the surface conductivity of glassy materials by means of impedance spectroscopy measurements. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, n.11, p.1593-1598, 1998.

FU, X. et al. Photoluminescence enhancement of SnO<sub>2</sub>:Eu by Mg<sup>2+</sup> doping. **Materials Science and Engineering B**, v. 123, p. 45-49, 2005

GERALDO, V. et al. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p. 4265-4268, 2007.

HOGG, R.A.; TAKAHEI, K.; TAGUCHI, A. J. Photoluminescence excitation spectroscopy of GaAs:Er,O in the near-band-edge region. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.11, p. 8682-8687, 1996.

HSU, K. et al. Continuous and discrete wavelength tuning in Er-Yb fiber fabry-perot lasers. **Optics Letters**, v.20, n.4, p.377-379, 1995.

ISHII, M.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T. Study on atomic coordination around Er doped into anatase- and rutile-TiO<sub>2</sub>: Er-O clustering dependent on the host crystal phase. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 6, p.3823-3827, 2003.

JUDD, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v.127, n.3, p.750-761, 1962.

KAMBE, M. et al. Improvement of a-Si solar cell properties by using SnO<sub>2</sub>:F TCO films coated with an ultra-thin TiO<sub>2</sub> layer prepared by APCVD. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, n.18-19, p.3014-3020,2006.

KENYON, A.J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**, v.26, n.4-5, p. 225-284, 2002.

KUL, M. et al, Some Structural Properties of CdO:F Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 8590-8593, 2007.

LANTTO, V.; RANTALA, T. T.; RANTALA, T.S. Atomistic understanding of semiconductor gas sensors. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, n.10-11, p.1961-1965, 2001.

LEITE, D.R. et al. The effect of Cr concentration and preparation method on the microstructure and electrical characterization of SnO<sub>2</sub>-based ceramics. **Materials Research**, v. 6, n.4, p.457-461, 2003.

LEVINE, I.N. Quantum Chemistry, New Jersey: Prentice-Hall, 1991

LUMB, M. D. Luminescence Spectroscopy. In: IMBUSCH. G. F. Inorganic Luminescence, p. 1-92, London, Academic Press, 1978.

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

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras-raras: Aplicações industriais e biológicas, **Química Nova**, v.28, n.1, p.111-117, 2005.

MATSUOKA, T. et al. The preparation and low energy electron (LEE) excitation of SnO<sub>2</sub>:Eu powder phosphor. **Journal of Electrochemical Society**, v.125,n.1, p.102-106, 1978.

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

MESSIAS, F.R. Uma contribuição para a caracterização elétrica e óptica de filmes finos de SnO<sub>2</sub> preparados a partir de soluções coloidais, (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

MESSIAS, F.R. et al. Photodesorption and electron trapping in n-type SnO<sub>2</sub> thin films grown by dip-coating technique. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v.146, n.1-4, p.199-206, 1998.

MESSIAS, F.R. et al. Electron scattering and effects of sources of light on photoconductivity of SnO<sub>2</sub> coatings prepared by sol-gel **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.247,p.171-175, 1999.

MOHOLKAR, A.V. et al. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 1981-1988, 2007.

MORAIS, E.A. Incorporação de Er em SnO<sub>2</sub> 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. et al. Optical characteristics of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> doped SnO<sub>2</sub> xerogels. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p. 217-220, 2002.

MORAIS, E. A. et al. Electro-optical properties of Er-doped SnO<sub>2</sub> thin films. **Journal of European Ceramic Society**, v.24, n.6, p.1857-1860, 2004.

MORAIS, E. A. et al. Poole-Frenkel effect in Er doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Physica Status Solidi A-Applied Research**, v. 202, n.2, p.301-308, 2005.

MORAIS, E. A. et al. Analysis of Er incorporation in SnO<sub>2</sub> by optical investigation. **Brazilian Journal of Physics**, J. of Phys. V.36, n.2A, p.270-273, 2006.

OFELT, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **Journal of Chemical Physics**, v. 37, n.3, p.511-520, 1962.

PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do Método de Rietveld, Araraquara. Disponível em: [http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes\\_do\\_Metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf), Acesso em: 20 jan. 2008.

PALMSTROM, C. J.; TABATABAIE, N.; ALLEN, S. J. Epitaxial-growth of ErAs on (100) GaAs. **Applied Physics Letters**, v.53, n.26, p. 2608-2610, 1988.

PENG, H. et al. Temperature dependence of luminescent spectra and dynamics in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . **Journal of Chemical Physics**, v.118, n.7, p. 3277-3282, 2003.

PEREA-LOPES, N.;GONZALES-ORTEGA,J.A.;HIRATA,G.A. Electroluminescence from  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  nanocrystalline thin films, **Optical Materials**, v.29, p.43-46, 2006.

PRIOLO, F. et al. Electrical and optical characterization of Er-implanted Si - the role of impurities and defects. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n.8, p.4936-4942, 1993.

RAVARO, L. P. et al. "Visible emission from Er-doped  $\text{SnO}_2$  thin films deposited by sol-gel". **Cerâmica.** , v.53, p.187 - 191, 2007.

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.

RIBEIRO, S.J.L.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V.  $\text{SnO}_2$ -Eu nanocrystallites in  $\text{SnO}_2$  monolithic xerogels. **Chemical Physics Letters**, v.190, n. 1-2,p.64-66, 1992.

RIBEIRO, S.J.L et al. Spectroscopic characterization of  $\text{SnO}_2$  gels. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.2, n.1-3, p.263-267, 1994.

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  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

SAMSON, S.; FONSTAD, C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. **Journal of Applied Physics**, v.44, n.10, p.4618-4621, 1973.

SANON, G.; RUP, R.; MANSINGH, A. Band-gap narrowing and band-structure in degenerate tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) films. **Physical Review B**, v.44, n.11, p.5672-5680, 1991.

SANTOS, M.R.C. et al. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense  $\text{SnO}_2$ -based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, n.2, p.161-167, 2001.

SCALVI, L.V.A. et al. Improved conductivity induced by photodesorption in SnO<sub>2</sub> thin films grown by a sol-gel dip coating technique. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.13, n.1-3, p. 793-798, 1998.

SCALVI, L.V.A. et al. Contribution of oxygen related defects to the electronic transport in SnO<sub>2</sub> sol-gel films. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v.156, n.1-4, p.145-149, 2001.

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

SHANTHI, E. et al. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin Oxide. **Journal of Applied Physics**, v.51, n.12, p.6243-6251, 1981

SILVA, C.J. et al. Fourfold output power enhancement and threshold reduction through thermal effects in an Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped optical fiber laser excited at 1.064  $\mu$  m. **Optics Letters**, v. 24, n.18, p.1287-1289, 1999.

STIMMER, J. et al. Electroluminescence of erbium-oxygen-doped silicon diodes grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 68, n.23, p. 3290-3292, 1996.

SUNDARAM, K.B.; BHAGAVAT, G.K. Optical-absorption studies on tin oxide-films. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v.14, n.5, p. 921-925, 1981.

SZE, S.M. *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, New York: John Wiley & Sons, 1985.

TAKAHEI, K.; TAGUCHI, A.; ROGG, R. A. Atomic configurations of Er centers in GaAs:Er,O and AlGaAs:Er,O studied by site-selective luminescence spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v.82, n.8, p.3997-4005 1997.

TANAKA, S et al. 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, 1987a

TANAKA, S et al. Inherent memory effect in a SrS-Ce,K blue-emitting electroluminescent thin-film device, **Applied Physics Letters**, v.50,n.3,p.119-120,1987b.

TAYLOR, R.M.; CHURCH, K.H.; SLUCH, M.I.; Red light emission from hybrid organic/inorganic quantum dot AC light emitting displays, **Displays**, v.28, p.92-96, 2007.



VII, D. R. Luminescence of Solids, New York: Plenum Press, 1998

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

WEBER, M. J. Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in  $Y_2O_3$ . **Physical Review**, v.171, n.2, p.283- 291,1968.

YAMAZOE et al. Interactions of tin oxide surface with  $O_2$ ,  $H_2O$  and  $H_2$ . **Surface Science**, v.86, p.335-344, 1979.

YOUNG, R.A.; WILES, D. B. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, p. 430-438, 1982.

YOUNG, R.A.; et al., User's Guide to Program DBWS- 9807 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns (School of Physics, Georgia Inst. of Technology, Atlanta, GA, 1998)

YU, L. et al. Thermal quenching characteristics in  $LaPO_4$ : Eu nanoparticles and nanowires. **Materials Research Bulletin**, v.39, n.13, p.2083-2088, 2004.

ZANATTA, A. R. 1540 nm light emission from Er-doped amorphous GaAsN films. **Applied Physics Letters**, v.75, n.21, p.3279-3281, 1999.

ZAVADA, J.M; ZHANG, D.H. Luminescence properties of erbium in III-V compound semiconductors. **Solids-State Eletronics**, v.38, n.7, p.1285-1293, 1995.

ZHANG, D. H.; MA, H.L. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, v.62,n.5,p.487-492, 1996

ZHANG, H. et al. Luminescence properties of  $Li^+$  doped nanosized  $SnO_2$  : Eu. **Journal of Luminescence**, v.115, n.1-2, p.7-12, 2005.

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta parte, será apresentada uma síntese dos principais trabalhos publicados durante o desenvolvimento do doutorado.

### Artigos Submetidos para Publicação

1- **E. A. de Moraes**, A. A. Cavalheiro, L. V. A. Scalvi, A. Tabata, J. B. B. Oliveira “*Rare Earth Centers Properties and Electron Trapping in SnO<sub>2</sub> Thin Films Produced by Sol-gel Route*”, submetido ao Journal of Non-Crystalline Solids.

2- M. A. Pinheiro, T. F. Pineiz, **E. A. Moraes**, L. V. A. Scalvi, M. J. Saeki, A. A. Cavalheiro, “*Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel-dip-coating*”, submetido ao Thin Solid Films.

### Artigos Publicados em Periódicos

1- **E. A. Moraes**, L. V. A. Scalvi, A. S. Tabata, J. B. B. Oliveira, S. J. L. Ribeiro. “*Photoluminescence of Eu<sup>3+</sup> ion in SnO<sub>2</sub> obtained by sol-gel*” Journal of Materials Science, DOI 10.1007/s10853-007-1610-1

2- **E. A. Moraes**, L. V. A. Scalvi, “*Electron trapping of laser induced carriers in Er-doped SnO<sub>2</sub> thin films*” Journal of the European Ceramic Society, v. 27, n.13-15, p. 3803-3806, 2007

3- **E. A. Moraes**, L. V. A. Scalvi “*Decay of photo-excited conductivity o Er-doped SnO<sub>2</sub> thin films*” Journal of Materials Science, v. 42, n. 7, p. 2216-2221, 2007

4- L. P. Ravaró, **E. A. Moraes**, M. S. Li, L. V. A. Scalvi, “*Visible emission from Er-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel*”. Cerâmica, v.53, p.187 - 191, 2007.

5- **E. A. Moraes**, L. V. A. Scalvi, M. R. Martins, S. J. L. Ribeiro, Analysis of Er<sup>3+</sup> Incorporation in SnO<sub>2</sub> by Optical Investigation. Brazilian Journal of Physics, v.36, p.270 - 273, 2006.

6- L.P. Ravaró, J.R. Maciel, **E. A. Moraes**, L.V.A. Scalvi, Caracterização de contatos metálicos em filmes finos de SnO<sub>2</sub>:Er obtido de soluções precursoras viscosas. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v.25, n.2, p.83-88,2006.

7- **E. A. Morais**, L.V.A. Scalvi, S. J. L. Ribeiro, V. Geraldo, Poole-Frenkel effect in Er doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel-dip-coating. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, v.202, p.301 - 308, 2005.

8- V. Geraldo, L.V.A. Scalvi, **E. A. Morais**, C. V. Santilli, P. B. Miranda, T.J. Pereira, Ultraviolet Excitation of Photoconductivity in Thin Films of Sol-Gel SnO<sub>2</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, v.25, p.2825 - 2828, 2005.

9- **E. A. Morais**, L. V. A. Scalvi, V. Geraldo, R. M. F. Scalvi, S. J. L. Ribeiro, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Electro-Optical Properties of Er-doped SnO<sub>2</sub> Thin Films. *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, p.1857 - 1860, 2004.

10- M. C. Castro, L. V. A. Scalvi, L. O. Ruggiero, **E. A. Morais**, Characterization of Er-doped GaAs by Resistive Evaporation. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.23, p.58 - 62, 2004.

11- M. C. Castro, **E. A. Morais**, L. V. A. Scalvi, L. O. Ruggiero, Utilização de Cloreto de Érbio com Precursor na dopagem de GaAs pelo Método de Evaporação Resistiva. *Revista Matéria*, v.9, p.392 - 398, 2004.

#### **Artigos em Anais de Congresso**

1- M.A.L. Pinheiro, **E. A. Morais**, M. J. Saeki, L. V. A. Scalvi, Caracterização dos Mecanismos de Transporte Elétrico em SnO<sub>2</sub> dopado com Ce<sup>+4</sup>, obtido via sol-gel. In: 50 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau. **Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2006. v.1. p.1 - 10

2- L.P. Ravaro, L. V. A. Scalvi, V. Geraldo, **E. A. Morais**, T. J. Pereira, Influência do Aumento da Viscosidade nas Propriedades de Filmes Finos de SnO<sub>2</sub>:Er, obtidos via sol-gel. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro. **Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2005. p.1 - 10

3- L. V. A. Scalvi, V. Geraldo **E. A. Morais**, C. V. Santilli, P. B. Miranda, T. J. Pereira, Ultraviolet Excitation of Photoconductivity in Thin Films of Sol-Gel SnO<sub>2</sub>. **IX Electroceramics, Cherbourg**, 2004.

4- M. C. Castro, **E. A. Morais**, L. V. A. Scalvi, L. O. Utilização de Cloreto de Érbio com Precursor na Dopagem de GaAs pelo Método de Evaporação Resistiva In: Segundo Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, 2004, Joinville / SC. **Anais Sulmat**, 2004. p.1 - 6