

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Leandro Piaggi Ravaro

**INFLUÊNCIA DO pH DA SUSPENSÃO COLOIDAL NAS PROPRIEDADES
DE FILMES FINOS DE SnO₂**

**Bauru
2009**

Leandro Piaggi Ravaro

INFLUÊNCIA DO pH DA SUSPENSÃO COLOIDAL NAS PROPRIEDADES DE FILMES
FINOS DE SnO₂

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

Bauru
2009

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Ravaro, Leandro Ravaro.
Influência do pH da Suspensão Coloidal nas
Propriedades de Filmes Finos de SnO₂ / Leandro
Piaggi Ravaro, 2009.

113 f.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

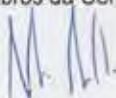
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

1. Dióxido de Estanho. 2. pH. 3. Érbio. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências,
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LEANDRO PIAGGI RAVARO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 16 dias do mês de abril do ano de 2009, 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, Prof. Dr. MAXIMO SIU LI do(a) Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LEANDRO PIAGGI RAVARO, intitulado "INFLUENCIA DO PH DA SUSPENSAO COLOIDAL NAS PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DE SnO₂". 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



Prof. Dr. MAXIMO SIU LI



Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA



Dedico este trabalho a minha esposa
Ariana e aos meus dois filhos Talia e Elton.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela orientação, dedicação, e por seus conselhos, confiança e amizade.

A FAPESP, pela concessão da bolsa de Mestrado, fundamental para o desenvolvimento do projeto.

Aos colegas do laboratório, que compartilharam das atividades do dia-a-dia.

Aos professores do POSMAT do Campus de Bauru das disciplinas que cursei (Ariovaldo, Dayse, Graeff, Grandini e Paulo Noronha), e daqueles que despenderam o seu tempo para me ajudar em discussões de trabalho.

Ao Prof. Máximo Siu Li por ter disponibilizado o uso do sistema de fotoluminescência em seu laboratório no campus da USP de São Carlos.

A prof. Dayse Iara dos Santos pelo uso do equipamento de análises térmicas e pelo auxílio nas discussões dos resultados.

Ao prof. Américo Sheitiro Tabata por ter disponibilizado o uso do sistema de espectroscopia Raman e fotoluminescência em seu laboratório no campus da UNESP de Bauru, e pela grande ajuda na execução dessas medidas.

Ao prof. Abner de Siervo que se dispôs a auxiliar nas medidas de XPS na linha Síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas.

Ravaro, L. P. **Influência do pH da suspensão coloidal nas propriedades de filmes finos de SnO₂**. 2009. 113 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2009.

RESUMO

Dióxido de estanho (SnO₂) é um semicondutor óxido do tipo n, que é transparente na região do ultravioleta/visível. Possui muitas aplicações como, por exemplo, eletrodos transparentes, sensores de gás, coletores solares e dispositivos eletro-óticos. Quando dopado com íons terras-raras, SnO₂ pode ser utilizado na confecção de dispositivos para comunicação óptica, principalmente na forma de filmes finos. Os íons terras-raras têm grande relevância devido às transições eletrônicas, que vão do ultravioleta ao infravermelho próximo.

Outro aspecto importante está ligado às características físico-químicas da suspensão coloidal de onde são depositados os filmes. Filmes obtidos com pH elevado da suspensão apresentam alta resistividade elétrica e baixa cristalinidade em relação aos filmes obtidos com pHs das suspensões ácidas. O nível mais profundo de energia dos defeitos em SnO₂ foi alterado da energia de 140eV até 67eV para variação do pHs 11, até 6, de acordo com a avaliação da energia de ativação. Os difratogramas destes filmes indicam aumento de cristalinidade com a diminuição do pH.

Xerogéis de SnO₂:Er2% com alteração do pH em relação a suspensão neutra apresentaram espectro de emissão mais intenso na região infravermelha para a amostra com pH7 e um pequeno alargamento dos picos de emissão para a amostra com pH4 e mais acentuado para a amostra com pH11, em bom acordo com medidas de Raman.

Relatamos também a emissão na região visível de filme fino de SnO₂ dopado com Er³⁺, que é um formato adequado da amostra para confecção de dispositivos.

Palavras-chave: dióxido de estanho, pH da suspensão coloidal, érbio e luminescência.

Ravaro, L. P. **Influence of pH of colloidal suspension on SnO₂ thin films properties**. 2009. 113 f. **Thesis** (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2009.

ABSTRACT

Tin dioxide (SnO₂) is an n-type oxide semiconductor, which is transparent in the ultraviolet/visible range. It presents many types of applications, such as transparent electrodes, gas sensors, solar collectors and electro-optical devices. When doped with rare-earth ions, SnO₂ may be used to make optical communication devices, in the thin film configuration. Rare-earth ions have great relevance due to their electronic transitions, covering from ultraviolet to near infrared.

Another important characteristic is related to the physical-chemical properties of the starting colloidal suspension to deposit the films. Films obtained with high pH of the suspension presents high electric resistivity and low crystallinity compared to films obtained with acid pH. The deepest energy level of the defects in SnO₂ has been changed from the energy of 140 eV to 67 eV when the pH changes from 11 to 6. Diffractograms of these films show increase in the crystallinity with pH decrease.

SnO₂:Er2% xerogels with modified pH show more intense emission spectra in the infrared for sample with pH 7 and a low broadening of emission peaks for the sample with pH 4 and more intense for pH 11, suggesting an “ideal” pH for higher emission samples, in good agreement with Raman shift spectra.

We also report emission in the visible range from of an Er³⁺-doped thin film, which is a very convenient form for devices fabrication.

Keywords: tin dioxide, pH of colloidal suspension, erbium and luminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama da cela unitária de SnO_2	22
Figura 2. Difusão dos íons através da membrana porosa de nitrato de celulose.....	24
Figura 3. Processo de diálise de suspensões coloidais de SnO_2 . Os pontos menores e mais escuros representam os íons. No início (1) o pH da solução precursora dentro do saquinho é igual a 11. Em (2) e (3) o pH torna-se menor que 11. Em (4) o pH está em torno de 7 dentro dos saquinhos (fim do processo).....	24
Figura 4: As cinco fases da técnica de dip-coating na formação de filmes finos. As fases de imersão e emersão do substrato, e a deposição da camada do material ocorrem de forma sequencial; já a deposição, evaporação e drenagem, são fases simultâneas adaptado de Geraldo, (2005).....	26
Figura 5. Curva do potencial zeta em função do pH para o óxido de estanho (adaptado de Castro <i>et al.</i> , (2004)).....	31
Figura 6. Esquema de formação de ligações cruzadas entre hidróxidos das partículas coloidais com a diminuição do pH (esquema adaptado de Hiratsuka <i>et al.</i> , (1992)).....	32
Figura 7. Tempo de vida da fosforescência e fluorescência após a fonte excitadora ter cessado, adaptado de Atkins,(1999).....	33
Figura 8. Processo de excitação e emissão para um material hipotético, daptado de Lucena <i>et al.</i> , (2004).....	34
Figura 9. Diagrama dos níveis de energia para o íon Er^{3+} (Adaptado de Moraes <i>et al.</i> , (2006)).....	36
Figura 10. 1: Níveis de Energia para o Er^{3+} . (a) A energia do estado 4f da teoria de Hartree, é corrigida pelas interações: (b) Coulombiana Residual e (c) interação spin-órbita. 2: Efeito Stark, adaptado de Calero, (2000)). Os três pontos em (b) representam o desdobramento de outros níveis do íon Er^{3+} devido a interação coulombiana residual.....	39
Figura 11. Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.....	41
Figura 12. Esquema de funcionamento do sistema de diálise.....	44
Figura 13. Ilustração da disposição dos saquinhos (contendo solução) dentro do recipiente. (a): vista lateral e (b): vista superior.....	45
Figura 14. Concentração de íons cloreto em função do tempo ao longo da diálise de SnO_2 com 0,03% em mol de érbio. As letras se referem ao início de mudança de comportamento em relação à circulação de água.....	46
Figura 15. Esquema do procedimento para a formação de cada camada do filme fino por dip-coating.....	49
Figura 16. Esquema para o corte dos filmes finos de SnO_2 obtidos via técnica “dip-coating”. O filme é cortado perpendicularmente à direção de imersão-emersão do substrato na suspensão coloidal.....	50
Figura 17. Esquema de obtenção de contatos elétricos nos filmes, via evaporação resistiva através de uma máscara de sombra. (a): vista de cima. (b): vista de baixo, onde as partes expostas dos filmes irão receber os contatos elétricos.....	51
Figura 18. Esquema de uma evaporação resistiva de contatos elétricos de In ou Sn em filmes finos de SnO_2 sob pressão de aproximadamente $1,5 \times 10^{-4}$ torr.....	51

Figura 19. Diagrama esquemático da amostra usada nos experimentos de caracterização elétrica. (a) vista lateral e (b) vista do topo.....	52
Figura 20. Difração de raios-X por um cristal.....	55
Figura 21. Diagrama esquemático das medidas de luminescência para as amostras de SnO ₂ dopada com érbio.....	57
Figura 22. Sistema de medidas de luminescência para amostras de SnO ₂ dopada com érbio e pHs modificados.....	58
Figura 23. Medidas de viscosidade para suspensões coloidais de SnO ₂ :Er 0,05% em distintos pHs.....	62
Figura 24. Resistividade em atmosfera ambiente de filmes finos em função do pH (com aplicação de 35V), para filmes de SnO ₂ das séries 1 e 2. (as linhas são traçadas apenas como um guia para os olhos, não representando nenhuma situação física).....	63
Figura 25. Corrente-voltagem para filmes da série 2 para uma temperatura de 150K.....	65
Figura 26. Resistividade de filmes finos de SnO ₂ não dopados da série 2 para quatro temperaturas diferentes. Amplitude da incerteza dos cálculos de resistividade ± 1 ohm.cm (as linhas são traçadas apenas como um guia para os olhos, não representando nenhuma situação física).....	66
Figura 27. Medidas de resistência em função da temperatura para filmes finos de SnO ₂ não dopados com pHs variando de 6 a 11.....	68
Figura 28. Curvas utilizadas para o cálculo da energia de ativação (E _a) dos filmes de pHs 6, 7, 9 e 11. Valores de E _a encontrados para temperaturas entre 225K e 300K, o que corresponde ao intervalo de 1/T de 3,33 a 3,92...	69
Figura 29. Difractogramas de Raios-X de filmes finos de SnO ₂ obtidos de suspensões não dopadas, com pH que foi alterado a partir do pH neutro e concentração 0,15M (série 1).....	72
Figura 30. Difractogramas de raios-X de filmes finos de SnO ₂ obtidos de suspensões não dopadas, com pH que foi alterado a partir do pH neutro e com concentração 0,20M (Série 2).....	73
Figura 31. Curvas de TG para amostras de pó de SnO ₂ não dopadas com pHs 4 e 11. E uma amostra de pó de SnO ₂ dopada com 0,05%Er com pH7. Detalhe: Curvas de DTA referentes as mesmas amostras.....	76
Figura 32. Curvas de TG para amostras de pó de SnO ₂ :Er0,03% com pHs 5, 7 e 11. Detalhe: Curvas de DTA referentes as mesmas amostras.....	79
Figura 33. Evolução do espectro Raman em função do T.T para amostras de pastilha de SnO ₂ :Er2% obtidas com pHs 4, 7 e 11.....	80
Figura 34. Evolução dos espectros de fotoluminescência em função do T.T para pastilhas de SnO ₂ :Er obtidas com pHs 4, 7 e 11. Do lado esquerdo (a e c) estão as medidas em temperatura ambiente e a direita (b e d) medidas realizadas a baixa temperatura (9K). Fonte de excitação: laser de Ar ⁺ com linha de 488nm e potência de 100mV.....	83
Figura 35. (a) Espectro de emissão em T=9K para amostra de xerogel de SnO ₂ :Er2% com pH7 excitada com laser de Ar ⁺ ajustado em 488nm. (b) Diagrama com as componentes Stark entre os níveis ⁴ I _{13/2} e ⁴ I _{15/2} para as transições fluorescentes observadas.....	86
Figura 36. Integral das áreas referentes ao pico A _{1g} Raman para pastilhas de SnO ₂ :Er2% com pHs 4, 7 e 11. Áreas obtidas através da deconvolução gaussiana dos picos.....	89
Figura 37. Espectro de fotoluminescência de filme fino de SnO ₂ :Er4% e pastilhas com 2% de érbio e 0,1% de itérbio (%mol).....	91
Figura 38. Espectro de fotoluminescência de filme fino de SnO ₂ :Er4% e um cristal de LiNbO ₃ :Er.....	92

Figura 39. Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} com as transições observadas para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$. 94

Figura 40. Medidas de transmitância óptica no ultravioleta-visível para cristais de $\text{SnO}_2:\text{Er}X\%$ ($X= 0$ a 4). Detalhe: região do espectro entre 750nm e 860nm com aumento..... 96

Figura 41. Transições entre os níveis de energia do íon Er^{3+} obtidos para a amostra de cristal de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$ 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Cálculo dos tamanhos médios dos cristalitos de filmes finos de SnO ₂	75
Tabela 2. Valores de alguns modos vibracionais para a estrutura tetragonal do SnO ₂	82
Tabela 3. Transições no infravermelho para a amostra de pó de SnO ₂ :Er2% com pH7.....	87
Tabela 4. Largura a meia altura (w) de alguns picos de emissão para as amostras de SnO ₂ :Er2% da figura 34(d).....	88
Tabela 5. Transições entre níveis de energia do Er ³⁺ com os valores dos picos de absorção óptica (nm) correspondentes para a amostra de cristal de SnO ₂ :Er4% e de pó de Er ₂ O ₃ extraído de outro trabalho (*Zhang et al 2004).....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DTA = Análise térmica Diferencial

B = Alargamento da linha de difração medida a meia altura

θ = Ângulo de Bragg

A = Área transversal do filme, ou seja, estimada a partir da espessura do filme

h^+ = Buraco

K = Constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas

Cp = Centipoise

IxV = Corrente-voltagem

K_c = Constante de proporcionalidade que depende de fatores geométricos

k = Constante de Boltzmann

q = Carga elétrica do elétron

α = Coeficiente de absorção

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética

σ = Condutividade elétrica

h = Constante de Planck

CVD = Deposição à Vapor Químico

DRX = Difração de raios-X

DCE = Dupla camada elétrica

L = Espessura do filme fino

E_a = Energia de ativação

e^- = Elétron

FL = Fotoluminescência

Kr^+ = Laser Criptônio

μ = Mobilidade

PCZ = Ponto de carga zero

Z = Potencial zeta

PIE = Ponto isoelétrico

R = Resistência elétrica em ohm (Ω)

ρ = Resistividade em $\Omega\cdot\text{cm}$

t = Tamanho do cristalito

TG = Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MATERIAL SnO₂.....	20
2.1 Obtenção de SnO ₂	20
2.2 O Método Sol-Gel na obtenção de SnO ₂	22
2.3 Técnicas de deposição de filmes finos de SnO ₂	25
2.3.1 A técnica de molhamento (dip-coating).....	26
3. ASPECTOS TEÓRICOS RELEVANTES A ESTE TRABALHO.....	28
3.1 Influência do pH na estabilidade de suspensões coloidais de SnO ₂	28
3.2 Potencial Zeta e pH de suspensões coloidais de SnO ₂	30
3.3 Fotoluminescência.....	32
3.3.1 Mecanismos de Excitação e de Emissão.....	33
3.3.2 Luminescência de íons terras-raras na matriz de SnO ₂	34
3.3.3 Comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico.....	37
3.3.4 Efeito Stark.....	40
3.3.5 Espectroscopia Raman.....	40
4. METODOLOGIA.....	44
4.1 O Sistema de Diálise no processo Sol-Gel de SnO ₂	44
4.2 Preparação das Suspensões Coloidais de SnO ₂	45
4.3 Tratamento Térmico das Suspensões Coloidais.....	47
4.4 Variação do pH das suspensões coloidais de SnO ₂	48
4.5 Deposição dos Filmes.....	48
4.6 Preparação dos contatos elétricos de Sn.....	50
4.7 Obtenção de xerogéis de SnO ₂	53

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	54
5.1 Difração de Raios-X.....	54
5.1.2 Lei de Bragg.....	54
5.2 Caracterização elétrica em filmes finos.....	56
5.3 Fotoluminescência.....	57
5.4 Medidas de Raman.....	58
5.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	59
6. RESULTADOS.....	61
6.1 Viscosidade das Suspensões Coloidais de SnO ₂ em função do pH.....	61
6.2 Caracterização elétrica de filmes finos de SnO ₂ não dopados obtidos de suspensões coloidais onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional (pH≅7).....	63
6.3 Difração de Raios-X.....	71
6.4 Análises Térmicas (TG/DTA) em Xerogéis (pó) com pH alterado a partir do pH neutro.....	76
6.5 Medidas de Raman em xerogéis de SnO ₂ :Er2% com diferentes pHs, onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional (neutro).....	80
6.6 Medidas de Fotoluminescência no infravermelho em xerogéis de SnO ₂ :Er2% com diferentes pHs, onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional (neutro).....	82
6.6.1 Medidas de Fotoluminescência na região do visível em filme e xerogéis de SnO ₂ dopados com érbio obtidos de suspensões coloidais com pHs convencionais (neutro).....	90
6.6.2 Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X (XPS).....	98
7. CONCLUSÃO.....	100
8. REFERÊNCIAS	103
9. APÊNDICE A- Contatos Elétricos de Sn em Filmes Finos de SnO₂ dopados com Er³⁺	109

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho pode ser dividido em duas partes distintas. A primeira etapa está ligada à caracterização elétrica e estrutural de filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) obtidos de suspensões coloidais de SnO_2 com distintos pHs, contribuindo para a melhoria na qualidade geral desses filmes finos, e maior controle na deposição, de acordo com as especificações desejadas. Dióxido de estanho é um semicondutor transparente na região visível e quando produzido na forma de filmes finos possui muitas aplicações como sensores de gás, eletrodos transparentes, mostradores (*displays*) entre outros (ANSARI *et al.*, 2008; KOROTKOV *et al.*, 2004; GIRALDI *et al.*, 2007). Várias técnicas são utilizadas para a obtenção dos filmes finos de SnO_2 , dentre elas destacam-se: deposição de vapor químico (CVD) (OUTEMZABET *et al.*, 2007), deposição através de bombardeamento de um alvo por íons (*sputtering*) (GORLEY *et al.*, 2005), decomposição por calor (*pyrolysis*) (PARAGUAY-DELGADO *et al.*, 2008) e sol-gel-dip coating (SHUPING *et al.*, 2008), cada qual fornecendo filmes com características diferentes. O método sol-gel é utilizado neste trabalho para a produção de filmes através da técnica de molhamento (*dip-coating*). Neste método os filmes são obtidos a partir de uma suspensão coloidal de SnO_2 e as propriedades finais dos filmes dependem fortemente das características físico-químicas das suspensões em que são obtidos. Partindo deste princípio, deu-se início às investigações sobre a mudança de pH destas suspensões coloidais e quais as propriedades que poderiam estar sendo alteradas nos filmes finos obtidos.

Não há relatos na literatura que mostrem características de filmes finos de SnO_2 obtidos de suspensões coloidais onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional ($\cong 7$), pela técnica *dip-coating*. Neste trabalho foi verificado que filmes finos obtidos de suspensões coloidais de SnO_2 com distintos pHs, onde o pH da suspensão coloidal foi alterado a partir do

pH neutro, apresentam diversas características diferentes entre si. Filmes obtidos de suspensões coloidais com baixo pH apresentaram alta cristalinidade e maior condutividade elétrica em relação aos filmes obtidos a partir de suspensões coloidais com pH alto, que apresentaram menor cristalinidade e menor condutividade elétrica. Estes resultados podem contribuir, por exemplo, para a melhoria de dispositivos sensores de gás e dispositivos eletro-ópticos onde a condutividade do material é um parâmetro fundamental.

A segunda etapa deste trabalho está direcionada a verificação do efeito do pH nas propriedades luminescentes de SnO_2 dopado com o terra-rara érbio. Analisamos o efeito do pH na luminescência de xerogéis (pós) dopados com Er. O interesse na dopagem com érbio é devido a sua potencial aplicação tecnológica, pois o íon Er^{3+} possui várias faixas de emissão, que vai do visível ao infravermelho, sendo que a emissão de maior interesse tecnológico é a de 1540 nm, pois coincide com o mínimo de absorção de fibras ópticas a base de sílica. O efeito do pH na luminescência de amostras de xerogéis (pós) dopadas com érbio é claro de acordo com os resultados apresentados neste trabalho. Uma próxima etapa, que fará parte de trabalhos futuros, será verificar o efeito do pH em amostras de filmes de SnO_2 dopados com Érbio, que é um formato tecnologicamente mais atraente devido a sua aplicação como dispositivos eletroluminescentes. Medidas de luminescência em filmes finos de SnO_2 dopados com íons Er^{3+} (também apresentadas neste trabalho) mostraram a emissão do íon Er^{3+} em torno de 525nm (verde) em filmes obtidos por esta técnica (SGDC). A emissão de filmes finos é muito difícil de ser detectada devido à baixa magnitude do sinal. Por apresentar uma espessura que varia entre 300nm a 400nm, a concentração de íons Er^{3+} no caminho do feixe óptico de excitação é muito pequena, dessa forma a detecção da emissão fica comprometida, e depende dos ajustes realizados nos aparelhos, tais como amplificação do sinal, e a resolução dos mesmos.

O texto a seguir apresenta uma revisão bibliográfica sobre as características do material SnO_2 , as formas de obtenção através de reações químicas e a descrição do método sol-gel na obtenção do SnO_2 com etapas de reações químicas e processos de diálise. Na seção 2 são apresentadas também as técnicas existentes de deposição de SnO_2 e uma descrição detalhada da técnica *dip-coating*, que é utilizada neste trabalho para a produção dos filmes finos de SnO_2 .

A seção 3 descreve a influência do pH na estabilidade de suspensões coloidais de SnO_2 e nos filmes finos obtidos a partir destas suspensões. A seção 3 traz ainda alguns conceitos básicos sobre fotoluminescência em materiais sólidos e os mecanismos de excitação e emissão para um material hipotético, além dos mecanismos de luminescência de íons Er^{3+} na matriz.

Na seção 4 é apresentada a metodologia utilizada para a obtenção das amostras, começando pelo sistema de diálise na obtenção de SnO_2 e depois pela preparação destas suspensões coloidais e tratamento térmico. Na mesma seção 4, também são apresentadas as metodologias para a variação de pH das suspensões coloidais de SnO_2 , a preparação dos substratos, deposição de filmes e deposição de contatos elétricos.

Na seção 5 são apresentadas as técnicas de caracterização do material confeccionado. São apresentadas as técnicas de Raios-X, caracterização elétrica de filmes finos, espectroscopia Raman, Análises Térmicas (TG/DTA) e Fotoluminescência. Na seção 6 são apresentados os principais resultados obtidos no desenvolver deste trabalho, que são discutidos em conjunto.

De modo geral, esta dissertação apresenta resultados de caracterização elétrica e estrutural para filmes finos de SnO_2 não dopados com pH que foi alterado a partir do pH neutro obtidos pela técnica sol-gel-dip-coating e apresenta também resultados de luminescência para xerogéis dopados com Er, obtidos de suspensões com diferentes pHs. A

proposta do estudo sobre a mudança de pH das suspensões coloidais é contribuir para a melhoria nas propriedades dos filmes finos obtidos por esta técnica em especial. Aliando o efeito do pH com a dopagem de érbio, esperamos contribuir para os estudos no desenvolvimento de dispositivos à base de SnO_2 .

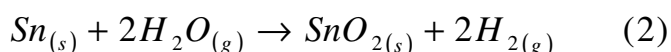
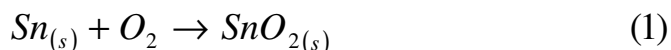
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MATERIAL SnO_2

Dióxido de estanho é um óxido metálico não estequiométrico (SnO_{2-x}) com características semicondutoras tipo n, pois vacâncias de oxigênio e íons Sn^{4+} intersticiais agem como doadores na matriz (MESSIAS *et al.*, 1998). Possui um *bandgap* de energia da ordem de 3,6eV (ROCKENBERGER *et al.*, 2000; GIRALDI *et al.*, 2007). Este material é formado pela combinação de dois elementos químicos: estanho (Sn) e oxigênio (O). Por possuir boa transparência na região da luz visível, esse óxido metálico vem sendo estudado intensivamente devido ao crescente interesse por dispositivos à base de semicondutores transparentes. A estrutura de bandas de energia para o dióxido de estanho é bem complexa com sobreposições de níveis de energia tanto na banda de valência como na banda de condução (MISHRA *et al.*, 1995). Há uma grande área de aplicação deste material, como conversores fototérmicos de energia solar (KOROTKOV *et al.*, 2004), sensores de gás (GUGLIELMI *et al.*, 1998; HEILIG *et al.*, 1997; ANSARI *et al.*, 2008, HAFAIEDH *et al.*, 2008; ADAMOWICZ *et al.*, 2008), coletores solares, dispositivos ópto-eletrônicos (TERRIER *et al.*, 1997; GIRALDI *et al.*, 2007) e vários outros. Apresenta alta transparência na região da luz visível (80-90%) e uma boa condutividade elétrica (GERALDO, 2005; SHIN *et al.*, 2008; ROBERTSON, 2008).

2.1 Obtenção de SnO_2

SnO_2 pode ser sintetizado através de reações químicas a partir dos precursores $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ e $\text{NH}_4\text{OH}_{(l)}$ (via sol-gel) e do estanho metálico com oxigênio ou água. Sob condições ambientais, o metal é bem estável, entretanto a temperaturas abaixo de 13,2°C é um semicondutor (OHLWEILER, 1973). Quando aquecido a altas temperaturas, em ar ou em

uma atmosfera de oxigênio, o metal reage com gás produzindo SnO_2 (OHLWEILER, 1973). Esta reação pode ser escrita de forma simplificada como mostra a reação (1). De forma semelhante, estanho aquecido com vapor de água reage com moléculas de água ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) para formar SnO_2 e hidrogênio ($\text{H}_{2(g)}$), como indica a reação (2).



Existem vários outros métodos de obtenção de SnO_2 , como por exemplo, reação do metal Sn com ácidos fortes, liberando $\text{H}_{2(g)}$ e produzindo íons $\text{Sn}^{4+}_{(aq)}$ com posterior precipitação com base (OHLWEILER, 1973).

Com a aparência de um sólido cristalino, o dióxido de estanho na sua ocorrência natural apresenta-se na cor cinza, seu ponto de fusão é 1.930°C e sua densidade é de aproximadamente $6,994 \text{ g.cm}^{-3}$ (OHLWEILER, 1973). A forma termodinamicamente mais estável do SnO_2 possui um sistema cristalino tetragonal e uma estrutura do tipo rutilo (ABELLO *et al.*, 1998; FENG *et al.*, 2008), como a do mineral cassiterita, com planos (110) predominantes. Sua cela unitária contém 6 átomos sendo dois átomos de estanho e quatro de oxigênio, como mostra a figura 1.

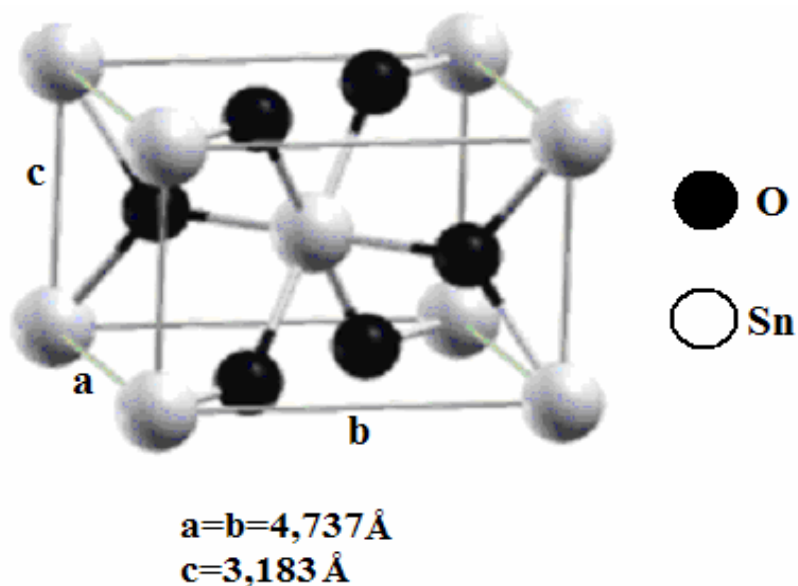


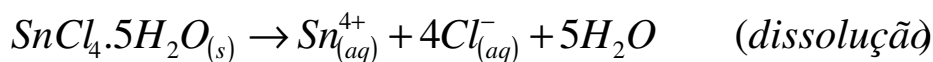
Figura 1. Diagrama da cela unitária de SnO_2

2.2 O Método Sol-Gel na obtenção de SnO_2

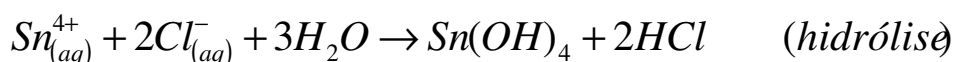
O processo sol-gel (método químico) é utilizado nesse trabalho para a obtenção de SnO_2 policristalino não dopado e dopado com érbio. Esse processo é utilizado para a produção de uma grande variedade de materiais como fibras, xerogéis e filmes finos, e consiste na síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas suspensas em um líquido, sóis, e com subsequente formação de um material de fase dupla. Colóide é a dispersão em que o diâmetro da partícula dispersa está compreendido entre 1nm e 100nm (VOGEL., 2002). As partículas dispersas são denominadas micelas, que corresponde à fase descontínua, e chamamos dispersante a fase contínua do sistema. O colóide (micelas) está no estado sol quando as partículas dispersas se encontram bem separadas umas das outras pelas moléculas do dispersante. O colóide está no estado gel quando às partículas dispersas se encontram aglutinadas, umas muito próximas das outras. Uma maneira de se conseguir isso, ou seja, a passagem de sol a gel, é pela retirada do dispersante, que no caso deste trabalho é a água.

A obtenção das partículas coloidais via sol-gel é esquematizada pelas reações abaixo:

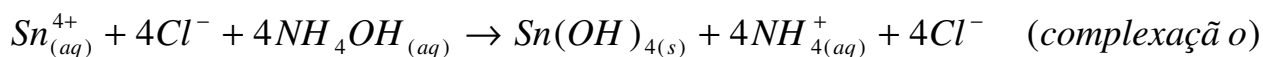
Etapa (1):



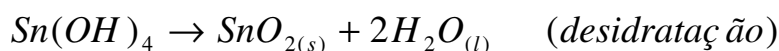
Etapa (2):



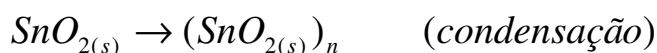
Etapa (3):



Etapa (4):



Etapa (5):



Na etapa (1) ocorre a dissolução do precursor em meio aquoso e na etapa (2) ocorre hidrólise parcial do íon Sn^{4+} na formação de base fraca ($Sn(OH)_4$) e liberação de H^+ tornando o meio ácido. A adição de hidróxido de amônio até pH 11 na etapa (3), faz completar a reação de complexação de todos os espécimes $Sn^{4+}_{(aq)}$ em hidróxido de estanho. Na etapa (4) ocorre a perda de água pelo hidróxido de estanho, o que levará a origem do SnO_2 . O precipitado obtido após as reações é submetido à diálise em saquinhos (feitos de nitrato de celulose) para a eliminação de íons cloreto e amônio ($Cl^-_{(aq)}$ e $NH_4^+_{(aq)}$). Os colóides são pouco difusíveis, pois são relativamente grandes para atravessar a porosidade das membranas nos saquinhos. Coloca-se o precipitado em saquinhos de diálise e mergulha-se o sistema no interior de um recipiente contendo água destilada corrente. Depois de um

determinado tempo apenas os íons $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$, que são menores, atravessam a membrana e o colóide permanece no interior dos saquinhos. Este procedimento leva a formação de uma suspensão coloidal (sol) estável de $\text{SnO}_{2(\text{s})}$. Um diagrama esquemático deste processo é mostrado nas figuras 2 e 3.

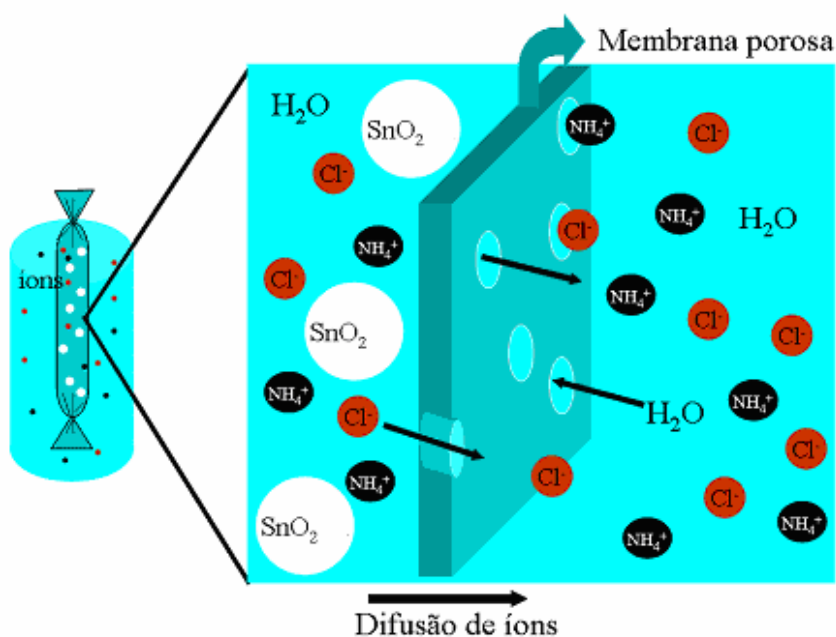


Figura 2. Difusão dos íons através da membrana porosa de nitrato de celulose.

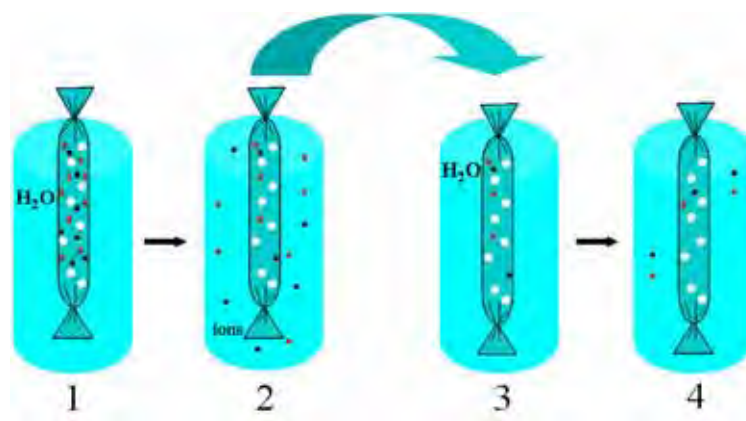


Figura 3. Processo de diálise de suspensões coloidais de SnO_2 . Os pontos menores e mais escuros representam os íons. No início (1) o pH da solução precursora dentro do saquinho é igual a 11. Em (2) e (3) o pH torna-se menor que 11. Em (4) o pH está em torno de 7 dentro dos saquinhos (fim do processo).

Após o término no processo de diálise que leva em média 10 dias, a suspensão coloidal de SnO_2 está pronta para ser utilizada na produção de filmes finos e xerogéis.

2.3 Técnicas de deposição de filmes finos de SnO₂

Existem diversas técnicas para a deposição de SnO₂, como a evaporação, bombardeamento de um alvo por íons (*sputtering*) (GORLEY *et al.*, 2005), decomposição por aquecimento (*spray pyrolysis*) (SERIN *et al.*, 2006; PARAGUAY-DELGADO *et al.*, 2008), deposição de vapor químico (*CVD*) (KOROTIKOV *et al.*, 2008) e molhamento (*dip-coating*) via sol-gel (*SGDC*) (SHUPING *et al.*, 2008). Através do processo sol-gel pode-se produzir filmes por várias técnicas de deposição tais como rotação (*spin-coating*) (LIU *et al.*, 2000; BAKER *et al.*, 2007), nebulização (*spray-coating*) (ELANGO VAN *et al.*, 2004; PUETZ *et al.*, 2003) e *dip-coating*, cada qual fornecendo filmes com propriedades diferentes. As exigências nas propriedades dos filmes dependem do tipo de aplicação ao qual será submetido, que conduzem então à escolha das técnicas específicas de elaboração dos filmes. No exemplo das camadas de SnO₂ usadas como eletrodos transparentes, a baixa resistividade e a alta transmitância (na maior parte do intervalo de luz visível), é o objetivo principal a se alcançar.

A técnica utilizada neste trabalho para a produção dos filmes foi a de molhamento (*dip-coating*). O uso desta técnica para elaboração de filmes finos apresenta vantagens tais como uma excelente homogeneidade, fácil controle da espessura do filme, controle das microestruturas (tais como tamanho e volume de poros), habilidade para revestir formas grandes e complexas. Assim, os filmes finos de SnO₂ produzidos possuem uma alta transparência óptica na região do visível (80-90%), razoável condutividade elétrica (GERALDO, 2005), boa estabilidade química e mecânica. E, apesar de fazer uso de uma matéria-prima não muito barata, é no conjunto, um processo simples e de baixo custo.

2.3.1 A técnica de molhamento (*dip-coating*)

Pela técnica de molhamento (*dip-coating*), um substrato é imerso na suspensão coloidal e o filme é formado retirando o substrato da suspensão a uma velocidade controlada. À medida que o substrato emerge, a suspensão adere ao mesmo ocasionando assim um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva inicialmente à formação de uma camada de gel constituída pelas partículas coloidais. Com o prosseguimento da secagem, é formada uma camada sólida (filme). A figura 4 ilustra o processo de deposição pela técnica de dip-coating.

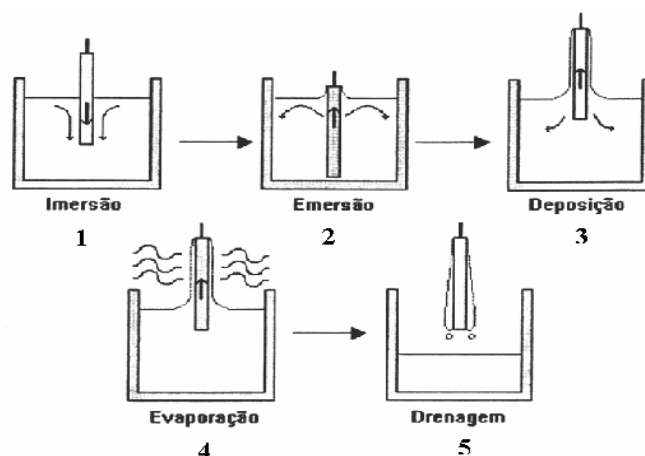


Figura 4: As cinco fases da técnica de dip-coating na formação de filmes finos. As fases de imersão e emergência do substrato, e a deposição da camada do material ocorrem de forma sequencial; já a deposição, evaporação e drenagem, são fases simultâneas adaptado de Geraldo, (2005).

Filmes finos de SnO_2 depositados por sol-gel são compostos basicamente por uma combinação de pequenos cristalitos da ordem de 3-10nm separados pelo contorno de grão (MORAIS *et al.*, 2004). Vários fatores influenciam a qualidade dos filmes produzidos por essa técnica, dentre elas as características físico-químicas das suspensões coloidais de que são feitos os filmes. Neste trabalho, também foram realizados alguns estudos sobre as características das suspensões coloidais de SnO_2 no intuito de podermos entender melhor

quais os fatores que influenciam nas propriedades finais dos filmes finos obtidos. Estes estudos incluem o tempo de eliminação de íons no processo de diálise das suspensões coloidais e medidas de viscosidade em função da variação do pH da suspensão coloidal.

A variação do pH das suspensões coloidais de SnO_2 podem levar a um alto grau de aglomeração entre as partículas com ligações cruzadas entre elas ou alta estabilidade, dependendo do pH. Conforme será mostrado, filmes produzidos com suspensões coloidais com pH ácido possuem maiores condutividades elétricas e menores energias de ativação em relação aos filmes produzidos com suspensões coloidais com pH básico. A concentração de íons Cl^- residuais nas suspensões coloidais, também influenciam na estabilidade dos colóides que por sua vez determinam as propriedades finais do filme obtido. Por esta razão, realizamos também um monitoramento no processo de eliminação de íons cloreto (Cl^-) durante o processo de diálise.

Os estudos dos processos de obtenção das suspensões coloidais de SnO_2 são importantes para as características finais dos filmes finos, produzidos pelo método sol-gel. Dessa forma, podemos controlar os parâmetros físico-químicos da suspensão coloidal visando a obtenção dos filmes finos com características de interesse, lembrando que o objetivo principal deste trabalho está focado na caracterização de amostras de SnO_2 obtidas de suspensões onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional (neutro). Contudo uma revisão bibliográfica sobre a interação entre as partículas coloidais de SnO_2 não pode deixar de ser feita para entendermos o papel do pH no processo sol-gel-dip-coating (SGDC).

3. ASPECTOS TEÓRICOS RELEVANTES A ESTE TRABALHO

Para entender melhor a influência do pH nas interações que ocorrem entre as partículas coloidais da suspensão de SnO_2 veremos alguns conceitos básicos, tais como dupla camada elétrica (DCE) e ponto de carga zero (PCZ). Nas seções 3.1 e 3.2 são apresentados os conceitos de DCE e PCZ e os fatores que influenciam a estabilidade de suspensões coloidais de SnO_2 como o pH.

3.1 Influência do pH na estabilidade de suspensões coloidais de SnO_2

A estabilidade de uma dispersão coloidal está relacionada com a força de repulsão entre as partículas. Em sistemas onde as forças atrativas dominam, o sistema se torna instável, e as partículas sedimentam, aumentando a viscosidade. Em casos onde as forças repulsivas são fortes, uma suspensão relativamente estável e dispersa é obtida. A variação do pH é um método aplicado na dispersão de sistemas óxidos. Pouco se conhece a respeito das dispersões de SnO_2 em meio aquoso e da sua estabilização com diferentes dispersantes.

O estudo da estabilidade de dispersões coloidais de SnO_2 se faz cada vez mais necessário para a confecção de filmes, assim como para suspensões cerâmicas no controle de processos de conformação (prensagem, colagem, eletroforese, etc). É importante para o processo de conformação o estudo da dispersão, pois isso define as propriedades da peça final. Da mesma forma, o estudo da aglomeração de suspensões coloidais de SnO_2 é importante para as propriedades finais dos filmes finos obtidos.

A aglomeração está diretamente ligada às propriedades físico-químicas da suspensão coloidal, que por sua vez dependem das interações das partículas coloidais com as

moléculas do solvente. Tais interações variam com a polaridade do solvente e o caráter da superfície do pó (GOUVÊA *et al.*, 2001).

A superfície das partículas coloidais pode ser definida como uma região de transição entre o interior do material e uma fase provida apenas de organização de curto alcance. Nesta superfície podem existir camadas não estequiométricas com desequilíbrio de cargas. Quando em contato com um solvente, estas cargas interagem com as moléculas do solvente ou íons solúveis e podem dar origem a cargas elétricas adsorvidas. Os principais íons capazes de interagir com a superfície dos óxidos e determinar a carga superficial são H^+ e OH^- (íons determinantes de potencial), ou seja, uma variação no pH da suspensão coloidal é de relevante importância para a modificação das cargas superficiais. O SnO_2 apresenta grande afinidade por grupos OH^- , em consequência disso, sua superfície apresenta um aumento de cargas e no potencial zeta (CASTRO *et al.*, 2000; CASTRO *et al.*, 2004).

Geralmente a presença de outros eletrólitos além dos íons determinantes de potencial não altera o potencial da superfície. Entretanto, a presença de íons de cargas opostas à superfície (contra íons) pode alterar a distribuição de cargas nas proximidades da superfície levando à formação da Dupla Camada Elétrica.

Existe um pH onde a soma da carga elétrica total superficial é zero. Este é o ponto de carga zero da partícula (PCZ), determinado a partir de medidas de potencial zeta. A determinação deste ponto serve de referência para especificar parâmetros da DCE, tais como a carga superficial, a energia livre e a natureza química da interface (GOUVÊA *et al.*, 2001; CASTRO *et al.*, 2004).

3.2 Potencial Zeta e pH de suspensões coloidais de SnO_2

Quando materiais particulados entram em contato com um líquido, adquirem uma carga elétrica em sua superfície. A carga na superfície dos materiais pode ser resultado de vários fatores, dentre eles está a ionização de grupos superficiais da partícula, perda diferenciada de íons e a adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula.

Um dos efeitos causados pela adsorção de íons na superfície da partícula é o efeito eletrocinético. Os fenômenos eletrocinéticos estão associados ao movimento de partículas carregadas através de um meio contínuo. Este efeito causado pela formação de cargas elétricas nas interfaces (sólido/líquido) é chamado de "potencial Zeta" (ζ).

A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície criando uma dupla camada de íons (Dupla Camada Elétrica). Essa dupla camada de íons divide-se em duas regiões: uma região interna que inclui íons fortemente ligados à superfície e uma região exterior onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico. O estabelecimento desta camada na interface sólido/líquido cria um potencial elétrico interfacial de sinal e magnitude que são dependentes das condições da solução, como o pH. Dessa forma, o potencial na região da superfície da partícula decai ao se afastar da superfície até uma distância suficientemente grande para que possa atingir o potencial da solução (no seio da solução). Esta distância, onde o potencial da superfície da partícula se iguala ao potencial da solução é considerado igual a zero, pois nesta região não há diferenças de potenciais.

Quando a medida de potencial zeta (ζ) chega num valor igual a zero, significa que a superfície do SnO_2 está praticamente com a soma das cargas em sua superfície igual a zero. Este ponto é convencionalmente chamado de ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoeletrico

(PIE). No caso do SnO_2 , o PCZ está localizado em um pH próximo de 3,5. Isso significa que uma suspensão coloidal de SnO_2 com pH próximo de 6 tende a ser menos estável devido a atração entre as partículas podendo ocasionar aglomeração com aumento da viscosidade. A figura 5 apresenta uma medida de potencial zeta para uma suspensão coloidal de SnO_2 .

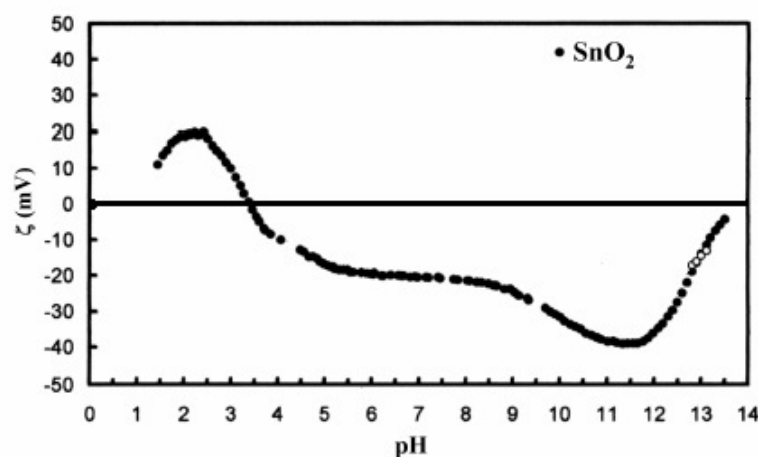


Figura 5. Curva do potencial zeta em função do pH para o óxido de estanho (adaptado de Castro *et al.*, (2004)).

De acordo com a figura 5 podemos observar entre os pHs 11 e 3, que a medida que o pH da suspensão coloidal diminui, o módulo do potencial zeta também diminui. O potencial zeta adquire um valor zero (ausência de cargas) para um pH próximo de 3,5. Próximo deste pH ácido, as partículas coloidais de SnO_2 estão mais próximas umas das outras devido as forças de atração entre elas. Acima deste pH (3,5), as superfícies das partículas coloidais tornam a adsorverem cargas elétricas. Estas partículas possuem grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) ligadas em suas superfícies. Ao se aproximarem, estes grupos interagem através de pontes de hidrogênio. O oxigênio de uma hidroxila, ligada a superfície de uma partícula, forma uma “ponte de hidrogênio” com o hidrogênio da hidroxila vizinha de outra partícula, formando ligações químicas cruzadas entre elas (*cross-link*) (HIRATSUKA *et al.*, 1992). Neste processo há uma ligação química entre partículas coloidais através do átomo de oxigênio (Sn-O-Sn) e consequentemente a liberação de uma molécula de água, devido à

formação de uma nova ligação química entre partículas adjacentes. Isso está esquematizado na figura 6.

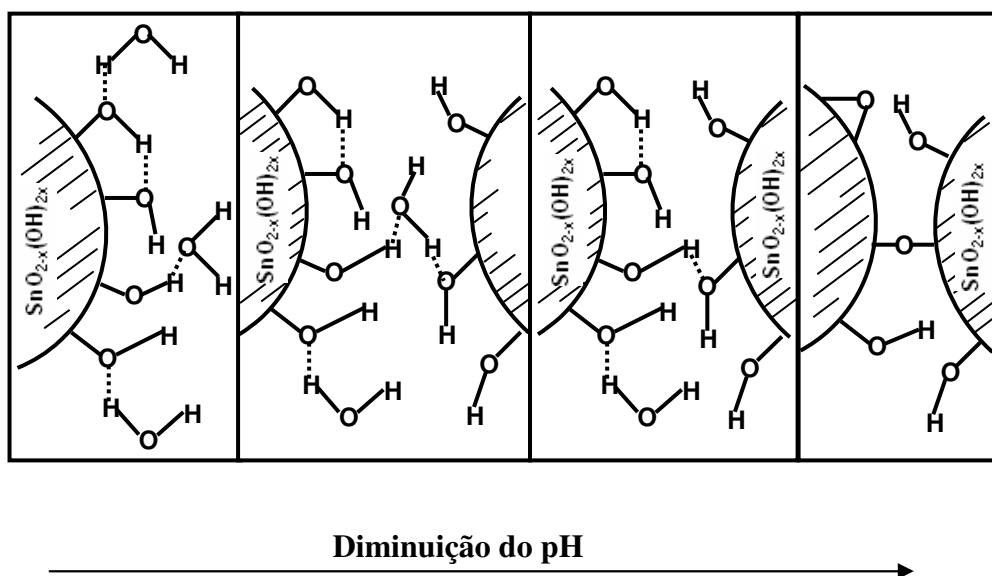


Figura 6. Esquema de formação de ligações cruzadas entre hidróxidos das partículas coloidais com a diminuição do pH (esquema adaptado de Hiratsuka *et al.*, (1992))

A reação entre os grupos hidroxila favorece a desidratação da superfície dos colóides e a formação de ligações químicas entre as partículas formando agregados que resulta num aumento da viscosidade do sistema, passando a se comportar como um fluido não Newtoniano. O movimento Browniano entre as partículas em suspensão, também contribui para a formação de *cross-link* (HIRATSUKA *et al.*, 1992).

3.3 Fotoluminescência

Há dois tipos distintos de fotoluminescência, e esta inclui tanto a fluorescência como fosforescência. A fluorescência difere da fosforescência, no aspecto de que as transições de energia eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem uma mudança de spin. Como consequência, a fluorescência tem tempo de vida curto, cessando quase que

imediatamente ($t < 10^{-5}$ s). Em contraste, uma mudança de spin do elétron, acompanha as emissões fosforescentes, a qual faz o fenômeno poder durar por um tempo facilmente detectável, podendo durar vários segundos ou mais, mesmo após o término da irradiação. A figura 7 ilustra a emissão em função do tempo para ambos os casos (ATKINS, 1999).

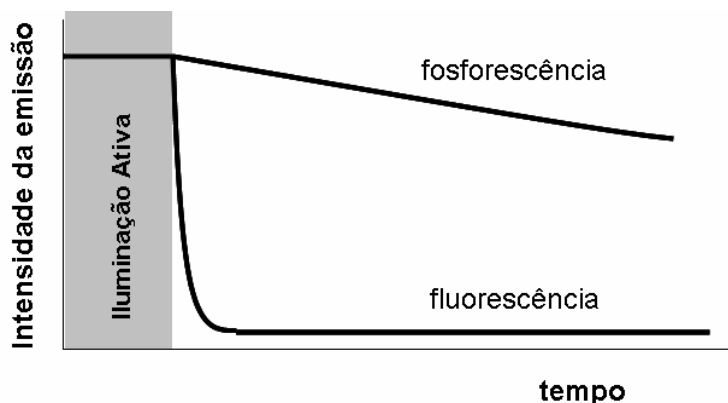


Figura 7. Tempo de vida da fosforescência e fluorescência após a fonte excitadora ter cessado, adaptado de Atkins, (1999).

3.3.1 Mecanismos de Excitação e de Emissão

Na Figura 8 estão ilustrados os processos de excitação e de emissão para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia. E_0 é o estado de energia fundamental e de E_1 a E_5 estão representados os estados de energia excitados. A baixas temperaturas e na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônons, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre

quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o material hipotético da Figura 8 é excitado para o nível E_5 , este perde energia na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton e alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, este então decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental (LUCENA *et al.*, 2004).

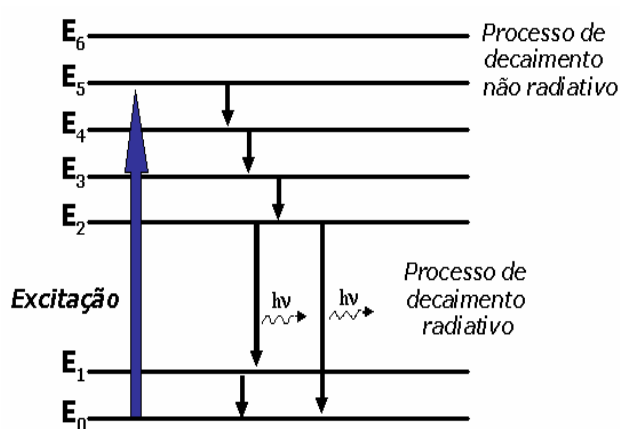


Figura 8. Processo de excitação e emissão para um material hipotético (adaptado de Lucena *et al.*, (2004)).

3.3.2 Luminescência de íons terras-raras na matriz de SnO_2

SnO_2 pode ser usado em dispositivos ópticos, quando dopado com íons terras-raras. Íons terras-raras podem atuar como sítios fotoluminescentes tanto quando localizados num sítio substitucional ou no contorno de grão da matriz de SnO_2 (RIBEIRO *et al.*, 1992). Associando a transparência da matriz SnO_2 e luminescentes do íon dopante Er^{3+} , espera-se contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente de dispositivos de alta transmissão óptica.

Em seu estado trivalente, íons terras-raras exibem luminescência através de transições internas $4f$. Estas transições independem da matriz hospedeira (COFFA *et al.*,

1994; CASTANEDA-CONTRERAS *et al.*, 2006). Os elétrons das camadas $4f$ do íon Er^{3+} são fracamente perturbados pelo ambiente químico no qual se encontra o íon, pois os elétrons das camadas $5s$ e $5d$ formam uma blindagem sobre os elétrons da camada $4f$. Consequentemente, os elétrons $4f$ não participam das ligações. Eles não são removidos para dar origem a íons, nem participam de modo significativo na energia de estabilização do campo cristalino, em complexos. Assim a emissão do íon terra-rara praticamente independe da matriz hospedeira. O íon Er^{3+} proporciona várias emissões que vão desde a região do ultravioleta até o infravermelho. A transição eletrônica em torno de 1540nm é de grande interesse, pois coincide com o mínimo de absorção óptica de fibras ópticas a base de sílica (COFFA *et al.*, 1994; CASTANEDA-CONTRERAS *et al.*, 2006). As fibras ópticas operam em comprimentos de onda em torno de 800nm, 1300nm e 1550nm correspondendo as três janelas de comunicação óptica. A emissão do érbio em torno de 1550nm pertence a terceira janela, a mais usada. Ao longo do caminho da transmissão dos sinais há uma certa perda da eficiência que deve ser recuperada através de conversores eletrônicos que mantêm a eficiência do sinal, por um custo não muito barato. Desta forma, podem ser elaborados amplificadores ópticos dopados com érbio que substitua os conversores eletrônicos diminuindo os custos de manutenção dos sinais (KENYON, 2002).

Através de estudos realizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa, foi possível se avaliar as propriedades ópticas dos íons de Er^{3+} em SnO_2 (MORAIS, 2008). Do espectro de emissão sob diferentes comprimentos de onda de excitação, obteve-se informações sobre a localização do íon Er^{3+} em SnO_2 . Excitando a 328nm (*bandgap* da matriz de SnO_2), ocorrem máximos em 1512, 1525, 1543, 1562 e 1578nm. Todas essas linhas correspondem à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. A separação entre as linhas está relacionada ao efeito Stark como será visto na seção 6.6. Sob excitação a 524nm, o espectro é bem diferente do anterior, sendo alargado, com um pico bem definido em 1525nm (MORAIS *et al.*, 2002)

No primeiro caso o espectro é atribuído à substituição do íon Er^{3+} no sítio do íon Sn^{4+} na estrutura cassiterita e no segundo caso o espectro pode ser atribuído a íons Er^{3+} segregado no contorno de grão. Os níveis de energia do íon Er^{3+} são apresentados na figura 9.

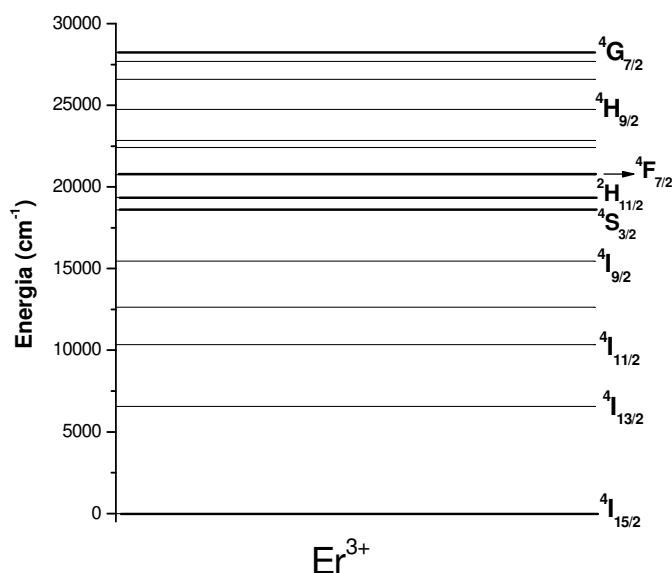


Figura 9. Diagrama dos níveis de energia para o íon Er^{3+} (Adaptado de Morais *et al.*, (2006))

Filmes finos de SnO_2 dopados com o íon Er^{3+} , também apresentam alta resistividade, da ordem de $10^6 \text{ cm} \cdot \text{ohm}$ (MORAIS, 2002; MORAIS *et al.*; 2004), enquanto filmes não dopados de SnO_2 apresentam resistividade bem inferior a essa. Uma hipótese para esta alta resistividade está ligada à substituição de íons Sn^{4+} por íons Er^{3+} . Por ser do tipo n, a matriz quando é dopada com íons Er^{3+} apresenta uma alta compensação de carga, aumentando assim a resistividade da amostra (MORAIS *et al.*, 2005).

Para podermos entender como ocorrem as transições atômicas do íon Er^{3+} na matriz de SnO_2 , foi inserido mais um tópico neste capítulo que é apresentado a seguir.

3.3.3 Comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico

Um elétron num certo estado atômico (Ψ) está representado por quatro números quânticos: Aqueles que descrevem a localização do elétron num espaço tridimensional (n , l e m_l) e m_s que descreve a orientação espacial do seu spin. A energia é determinada pelo número quântico n ; o número quântico azimutal (orbital) (entre 0 e $n-1$) determina o momento angular; m_l é o número quântico magnético que assume $2l+1$ valores possíveis entre $m_l = -l$ e $m_l = +l$ e determina a orientação do momento orbital; e por último o número quântico do spin m_s que pode assumir valores de $+1/2$ ou $-1/2$ (EISBERG *et al*, 1979)

Em um átomo multieletrônico como o érbio, existe um número Z de elétrons rodeando um núcleo de carga positiva $+Ze$. Cada um destes elétrons se move sujeito à interação atrativa do núcleo, além de uma atração repulsiva devido aos outros elétrons e também de interações mais fracas envolvendo momentos angulares.

De acordo com a teoria de Hartree, que reduz o caso do átomo multieletrônico para as contribuições do átomo monoelétrônico, um elétron perto do núcleo não sente a mesma carga nuclear estando afastado do núcleo. Assim para um mesmo valor de n as energias $E_{n,l}$ aumentam com o valor de l : $E_{n,0} < E_{n,1} < E_{n,n-1}$. Ou seja, as energias dos elétrons num mesmo nível de energia n só aumentam se ocuparem subníveis l diferentes. Desta forma é conveniente considerar cada nível como composto por subníveis ou subcamadas, sendo uma para cada valor de l . A identificação das subcamadas (subníveis) é feita pela notação espectroscópica nl , onde os valores de $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ são representados pelas letras $s, p, d, f, g, \dots$. A ocupação de cada subcamada é determinada por ordem de energia, assim a camada $1s$ ($n=1$, $l=0$) é a primeira a ser preenchida. Todos os elétrons numa mesma subcamada possuem a mesma energia $E_{n,l}$. O número de elétrons que podem ocupar uma dada subcamada sem violar o princípio de exclusão de Pauli é $2(2l+1)$. E de acordo com a teoria de Hartree, somente os

números n e l determinam a energia do elétron e assim, um átomo pode ser caracterizado especificando-se sua configuração eletrônica através dos números n e l de todos os elétrons (EISBERG *et al.*, 1979)

Como primeiro passo, pudemos entender o comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico. Contudo, a teoria de Hartree considera somente as interações mais fortes existentes: interação coulombiana atrativa entre os elétrons e o núcleo positivo e a interação coulombiana repulsiva entre eles. Para o entendimento do comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico, devemos considerar as interações menos intensas; a *interação coulombiana residual*, que é originada pela interação entre os elétrons da mesma camada, e a *interação spin órbita*, que acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital.

Os momentos angulares de spin individuais dos elétrons opticamente ativos s_i (neste caso os elétrons da camada $4f^{11}$ do íon Er^{3+}) se acoplam entre si para constituir um momento angular de spin total $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Da mesma forma, os momentos angulares de orbitais individuais $\mathbf{l}_i$ se acoplam formando um momento orbital total $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$. Devido a interação coulombiana residual os estados de energia de uma mesma configuração dependem dos valores de $\mathbf{S}$ e $\mathbf{L}$. Estes níveis são $(2S+1)$ degenerados e representados por $^{2S+1}\mathbf{L}$. Por convenção os valores de $\mathbf{L}=0,1,2,3,\dots$ são representados pelas letras S,P,D,F,... respectivamente. O estado com os valores máximos de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ (L_{max} e S_{max}) tem a menor energia (primeira parte da regra de Hund)(EISBERG *et al.*, 1979)

A interação spin órbita, acopla os vetores $\mathbf{S}$ e $\mathbf{L}$ formando o *momento angular total* $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$, este acoplamento levanta a degenerescência dos níveis $^{2S+1}\mathbf{L}$ em um conjunto de multipletos $^{2S+1}\mathbf{L}_J$. No acoplamento L-S o estado de menor energia é aquele que tem os valores de $\mathbf{S}$ e $\mathbf{L}$ máximos. Se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade,

o nível fundamental do átomo está dado pelo $J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max}$, no caso contrário $J = J_{\min} = |L_{\max} - S_{\max}|$ (segunda parte da regra de Hund).

O elemento érbio no seu estado trivalente (+3) apresenta 11 elétrons $4f$ opticamente ativos. A figura 9 mostra os níveis de energia do íon Er^{3+} obtidos a partir das correções do estado $4f$ pelas interações coulombiana residual e spin-órbita. Da primeira parte da regra de Hund o estado fundamental do íon Er^{3+} é o nível 4 vezes degenerado 4I com $L_{\max} = 6$ e $S_{\max} = 3/2$ ($^{2S+1}L = ^{2(3/2)+1}L = ^4L$ e $L=6=I$, portanto 4I). Devido a interação spin-órbita o nível 4I se divide então em 4 multipletos: $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{9/2}$. Como o orbital $4f$ está preenchido mais da metade de sua capacidade, da segunda parte da regra de Hund o nível fundamental é o $^4I_{15/2}$ (com $J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max} = 6 + 3/2 = 15/2$). A emissão em torno de 1500nm é devida a transição do primeiro nível excitado $^4I_{13/2}$ ao fundamental $^4I_{15/2}$ (CALERO, 2000).

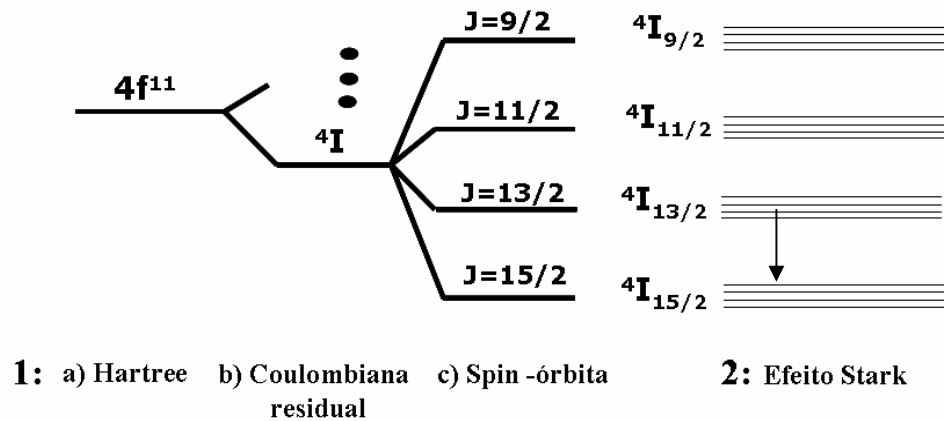


Figura 10. 1: Níveis de Energia para o íon Er^{3+} . (a) A energia do estado $4f$ da teoria de Hartree, é corrigida pelas interações: (b) Coulombiana Residual e (c) interação spin-órbita. 2: Efeito Stark, adaptado de Calero, (2000). Os três pontos em (b) representam o desdobramento de outros níveis do íon Er^{3+} devido a interação coulombiana residual.

3.3.4 Efeito Stark

Outra interação importante entre o átomo de érbio e a matriz sólida onde ele está inserido é o desdobramento dos níveis de energia atômicos ^{2S+1}L em $J+1/2$ níveis devido ao campo eletrostático externo E (fraco) gerado pelo sólido, o efeito Stark. Desta forma, o nível $^4I_{13/2}$ terá um desdobramento em $13/2+1/2=7$ níveis e nível $^4I_{15/2}$ terá um desdobram em $15/2+1/2=8$ níveis. Assim a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ terá um total de 56 transições possíveis entre os níveis Stark (AUZEL, 2008).

3.3.5 Espectroscopia Raman

Uma técnica muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares é a espectroscopia Raman. Ao nível molecular a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, e este último pode ser *elástico* ou *inelástico*. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento *Rayleigh*, enquanto o espalhamento inelástico, relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman, é chamado de espalhamento *Raman*. No espalhamento inelástico de luz a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia (MISHRA *et al.*, 1995)

Propõe-se que uma molécula se encontre em algum estado vibracional, não necessariamente o fundamental, e absorva um fóton de energia $h\nu_i$ que a excita para um estado intermediário (ou virtual). Imediatamente ela efetua uma transição para um estado de energia mais alta que o estado inicial emitindo (espalhando) um fóton de energia $h\nu_f$, de maneira que $h\nu_f < h\nu_i$. A fim de conservar a energia, a diferença $h\nu_i - h\nu_f = h\nu_{cb}$ excita a

molécula para um nível de energia vibracional mais alto. Se a molécula está inicialmente em um estado vibracional excitado (o que pode acontecer, por exemplo, se a amostra está aquecida), depois de absorver e emitir um fóton, ela pode decair para um estado de energia mais baixa. Neste caso $h\nu_f > h\nu_i$ significando que alguma energia vibracional da molécula foi convertida em energia do fóton espalhado, de tal forma que $h\nu_f - h\nu_i = h\nu_{ba}$. A Figura 12 a seguir mostra o esquema dos processos de espalhamento Stokes e anti- Stokes.

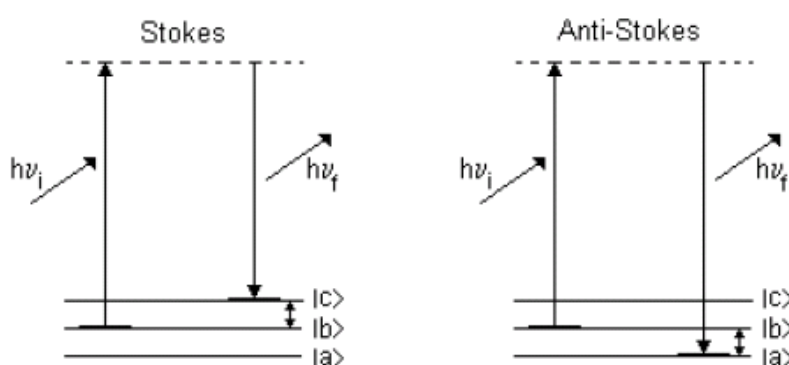


Figura 11. Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.

Em ambos os casos, mostrados na figura 11, a diferença de energia entre os fótons espalhado e incidente é chamada de deslocamento Raman e corresponde a diferenças de níveis de energia específicos da amostra em estudo. Dependendo se o sistema perde ou ganha energia de vibração (ou de rotação) a frequência do deslocamento Raman se dá acima e/ou abaixo da energia do fóton espalhado, em relação ao fóton incidente. As componentes deslocadas para baixo e para cima são chamadas de Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

Um gráfico do número de fótons espalhados detectados (ou da intensidade de luz espalhada) versus o deslocamento Raman em torno de um comprimento de onda laser incidente fornece o espectro Raman. Isto pode ser medido, também, diretamente em função do comprimento de onda.

Há uma diferença importante entre os espectros Raman de gases e líquidos, daqueles obtidos com sólidos, particularmente cristais. Para gases e líquidos é significativa a noção dos níveis de energia vibracionais das moléculas individuais. Os materiais cristalinos, por seu lado, se comportam como se toda a rede cristalina sofresse vibração produzindo um efeito macroscópico ligado aos fônons (MISHRA *et al.*, 1995).

O SnO₂ possui um sistema cristalino tetragonal e uma estrutura do tipo rutilo, a mesma do mineral cassiterita. Sua cela unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio, conforme já mostrado na figura 1, na seção 2.1. Cada átomo do metal está situado entre seis átomos de oxigênio que aproximadamente formam os cantos de um octaedro regular. Os átomos de oxigênio são cercados por três átomos de estanho que formam aproximadamente os cantos de um triângulo equilátero. Os raios iônicos do íon O²⁻ e do íon Sn⁴⁺ são 1,40 e 0,71 Å, respectivamente. Os 6 átomos da cela unitária dão um total de 18 ramificações para os modos vibracionais na primeira zona de Brillouin. A representação mecânica dos modos de vibração normais no centro da zona de Brillouin é dada por (KATIYAR *et al.*, 1970).

$$\begin{aligned} \Gamma = & \Gamma_1^+(A_{1g}) + \Gamma_2^+(A_{2g}) + \Gamma_3^+(B_{1g}) + \Gamma_4^+(B_{2g}) + \Gamma_5^-(E_g) + 2\Gamma_1^-(A_{2u}) \\ & + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 4\Gamma_5^+(E_u) \end{aligned} \quad (3)$$

Dos 18 modos vibracionais, 2 são ativados no infravermelho (o A_{2u} e o triplo degenerado E_u), 4 são ativados pelo Raman (três modos não-degenerados A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, e o duplo degenerado E_g), e dois são silenciosos (A_{2g} e B_{1u}). Um A_{2u} e dois E_u são modos acústicos (DIÉGUEZ *et al.*, 2001).

Nos modos ativados pelo Raman, os átomos de oxigênio vibram enquanto os átomos de Sn permanecem em repouso. Os modos não-degenerados A_{1g} , B_{1g} e B_{2g} , vibram no plano perpendicular ao eixo c , enquanto que o modo de vibração do duplo degenerado E_g é na direção do eixo c (DIÉGUEZ *et al.*, 2001).

4. METODOLOGIA

4.1 O Sistema de Diálise no processo Sol-Gel de SnO_2

A figura 12 mostra um diagrama esquemático do sistema de diálise usado para a obtenção das suspensões coloidais de SnO_2 . Um reservatório, com água destilada, localizado a 1m acima do recipiente, está conectado na parte inferior do mesmo através de uma mangueira de silicone. O fluxo de água transferido para dentro do recipiente é controlado por uma válvula, localizada próxima ao reservatório de água.

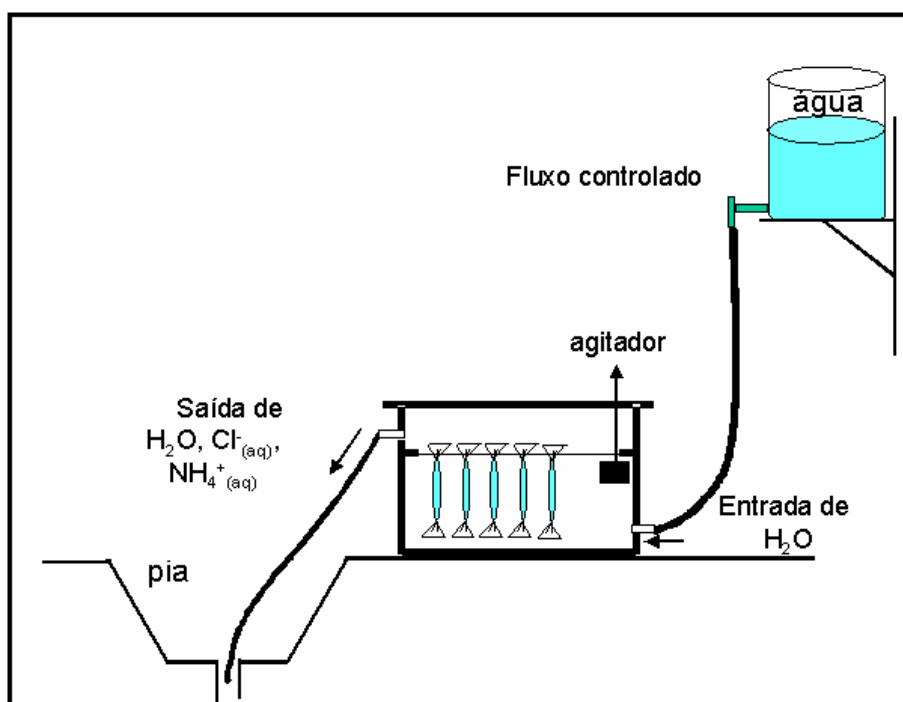


Figura 12. Esquema de funcionamento do sistema de diálise.

Foi realizada uma análise de como varia as concentrações de íons cloreto, em função do tempo de diálise das soluções dentro do sistema. A seguir é descrito como foi realizado o procedimento para a preparação das soluções no sistema de diálise.

4.2 Preparação das Suspensões Coloidais de SnO_2

Na preparação da suspensão coloidal de SnO_2 , pesou-se inicialmente $8,76 \pm 0,01\text{g}$ de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ da marca Aldrich e pureza de 98% em uma balança analítica de modelo A5200 da OHAUS. Esta massa foi transferida para um balão volumétrico de $100 \pm 0,2\text{ml}$ e adicionado água destilada até o menisco, resultando em uma solução de partida com concentração $0,25 \pm 0,01\text{M}$. Esta solução foi então transferida para um béquer de 250ml e sob agitação magnética constante foram adicionadas (fazendo uso de uma bureta de $50 \pm 0,5\text{ml}$) quantidades de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{l})}$ (28-30% vol./vol.) da marca Ecibra até atingir $\text{pH}=11$. O pH da solução foi controlado por um pHmetro de precisão $\pm 0,1$ modelo DM-10 da Digimed. Logo após, a solução foi transferida com quantidades iguais em 16 saquinhos de celulose semipermeáveis da marca Sigma-Aldrich com 22cm de comprimento. Estes saquinhos foram devidamente lacrados e distribuídos uniformemente no recipiente para diálise sob fluxo e agitação de água destilada. Um diagrama deste procedimento é apresentado na figura 13.

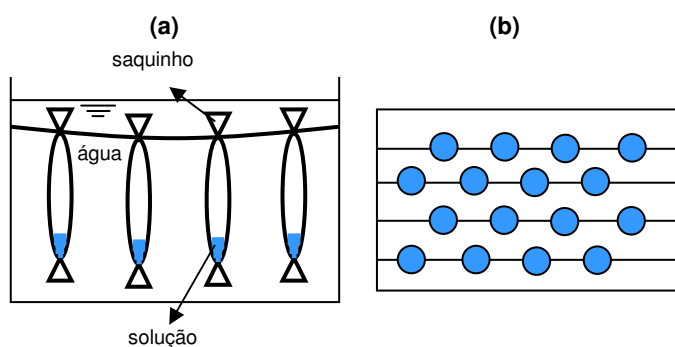


Figura 13. Ilustração da disposição dos saquinhos (contendo solução) dentro do recipiente.
(a): vista lateral e (b): vista superior.

Para suspensões coloidais de SnO_2 dopadas com érbio, foi realizado o mesmo procedimento, contudo é feita a adição de quantidades desejadas de $\text{ErCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ da marca Aldrich (pureza 99,9%) no balão volumétrico, antes da adição de água destilada.

O monitoramento da variação da concentração de íons cloreto dentro do recipiente durante o processo de diálise foi feito pelo método de Mohr. Este método determina a concentração de íons cloreto em meio aquoso (VOGEL., 2002). A figura 14 apresenta a concentração de íons cloreto dentro do recipiente em função do tempo de diálise de uma suspensão dopada com 0,03% de érbio.

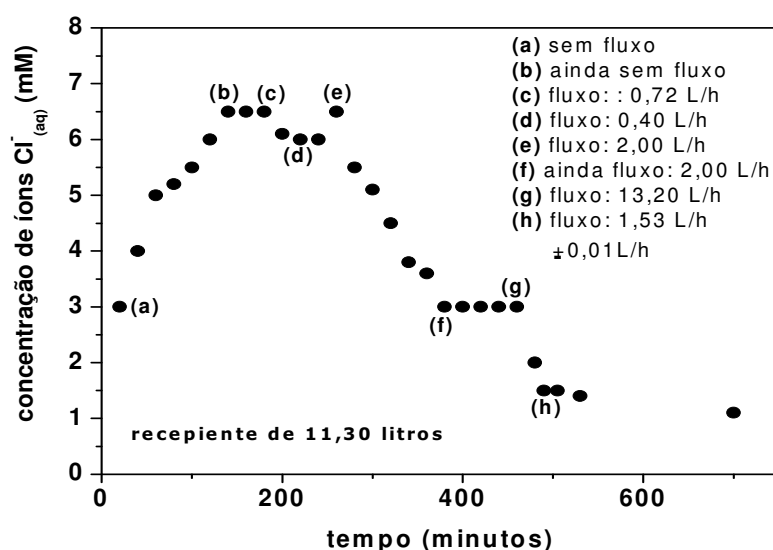


Figura 14. Concentração de íons cloreto em função do tempo ao longo da diálise de SnO_2 com 0,03% em mol de érbio. As letras se referem ao início de mudança de comportamento em relação à circulação de água

Após posicionar todos os saquinhos dentro do recipiente, fez-se o monitoramento da concentração de cloreto (Cl^-) em função do tempo. A cada 20 minutos uma amostra de $10 \pm 0,05 \text{ ml}$ de água era retirada do recipiente e feita a análise de quantificação de íons cloreto. O monitoramento contínuo da concentração molar de íons cloreto foi realizado nas primeiras 9 horas de diálise. Depois, a coleta de amostra era realizada em intervalos de tempo maiores como, por exemplo, 2h, 6h, e 12 horas. Após 24 horas a concentração molar de íons cloreto era de $0,5 \pm 0,1 \text{ mM}$ e após 36 horas a concentração havia caído praticamente a 0 mM (estes pontos não foram colocados no gráfico da figura 15 para que os primeiros pontos obtidos pudessem ser melhor visualizados). Para a detecção de íons Cl^- com concentrações muito

menores do que milimolar, seria necessário a utilização de outra técnica instrumental, como por exemplo, a Cromatografia Gasosa. Contudo, a detecção de íons Cl^- com concentrações molares abaixo de 10^{-3} molar não faz parte dos objetivos atuais do trabalho, sendo, portanto, desnecessário, uma vez que o método de Mohr mostrou-se satisfatório na determinação da concentração de Cl^- em função do tempo.

Inicialmente, não há fluxo (troca de água) no sistema e a concentração dos íons cloreto dentro do recipiente após 15 minutos é de aproximadamente $3 \pm 0,1 \text{ mM}$ em (a), para a primeira amostragem. A concentração de Cl^- aumenta em função do tempo até um máximo de $6,5 \pm 0,1 \text{ mM}$ em (b) e se mantém constante até o ponto (c). Depois de 45 minutos o fluxo de água é ligado para a eliminação das espécies Cl^- e NH_4^+ . Com um fluxo de água de $0,72 \pm 0,01 \text{ L/h}$, a concentração de íons cloreto começa a cair.

O ponto final do processo de diálise é caracterizado quando a suspensão se torna totalmente transparente e os saquinhos, em que está confinada, ficam totalmente cheios de água transferida pelo processo de difusão. O tempo total para o processamento da diálise de uma suspensão não dopada é em média de 10 dias, quando todos os saquinhos ficam totalmente cheios com água. E o tempo para a realização da diálise em amostras com alto grau de dopagem (maiores que aproximadamente 1%) fica em torno de 14 dias.

No final do processo de diálise são obtidos aproximadamente 500ml de suspensão de SnO_2 com concentração em torno de 0,05M, concentração esta que varia em função do volume final da suspensão.

4.3 Tratamento Térmico das Suspensões Coloidais

Depois de preparadas, as suspensões coloidais de SnO_2 dopadas com érbio e não dopadas, foram concentradas através de tratamentos térmicos para a eliminação do dispersante

(água), no intuito de deixá-las mais concentradas para a produção dos filmes. As suspensões coloidais são transferidas para um béquer e aquecidas com agitação magnética a uma temperatura de aproximadamente 100°C permanecendo nesta temperatura (controlada pelo termômetro digital do próprio aquecedor) até a eliminação de aproximadamente 70% do volume, quando a concentração molar da suspensão coloidal atinge $0,20 \pm 0,01\text{M}$. Após esse processo, o material está pronto para a produção dos filmes via *dip-coating*.

4.4 Variação do pH das suspensões coloidais de SnO_2

As suspensões coloidais de SnO_2 foram submetidas à variação do pH através de adições desejadas de NH_4OH da marca ECIBRA 28-30% vol./vol. ou solução diluída de HNO_3 . Durante a adição do reagente básico ou ácido, as suspensões coloidais ficaram sob constante agitação magnética e as medidas de pH foram realizadas no pHmetro digital marca Digimed. Neste procedimento, o eletrodo do pHmetro permanecia imerso na suspensão coloidal sob agitação magnética enquanto se variava o pH. Após ter atingido o pH desejado, a adição de ácido ou base era interrompida e a suspensão coloidal permanecia sob agitação magnética por mais 2 horas e depois deixada em repouso por pelo menos 1 dia, antes da confecção dos filmes e xerogéis.

4.5 Deposição dos Filmes

Foram usadas lâminas de vidro borossilicato (substratos), com espessura de $0,95 \pm 0,15\text{mm}$. Inicialmente as lâminas foram colocadas em uma solução de detergente 10% vol./vol. (EXTRAM MA 02 da MERCK) por 24 horas para eliminar possíveis impurezas incrustadas sobre a superfície. Posteriormente foram lavadas em água corrente por 3 minutos

aproximadamente, e, em seguida, com água destilada em abundância. Após a lavagem, as lâminas foram secas com o auxílio de um soprador de ar quente.

Os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro, pela técnica de *dip-coating* utilizando-se um elevador acionado por um motor a uma velocidade de imersão/emersão de 10cm/min. Foram depositadas e secas em ar à temperatura ambiente por 20 minutos e posteriormente tratadas a 400°C por 10 minutos conforme apresenta o esquema da figura 15. Este procedimento foi repetido até que se atingisse o número de 10 camadas. Esta foi a seqüência que apresentou maior homogeneidade nos filmes de SnO₂ de acordo com trabalhos anteriores realizado por nosso grupo de pesquisa (GERALDO, 2005)

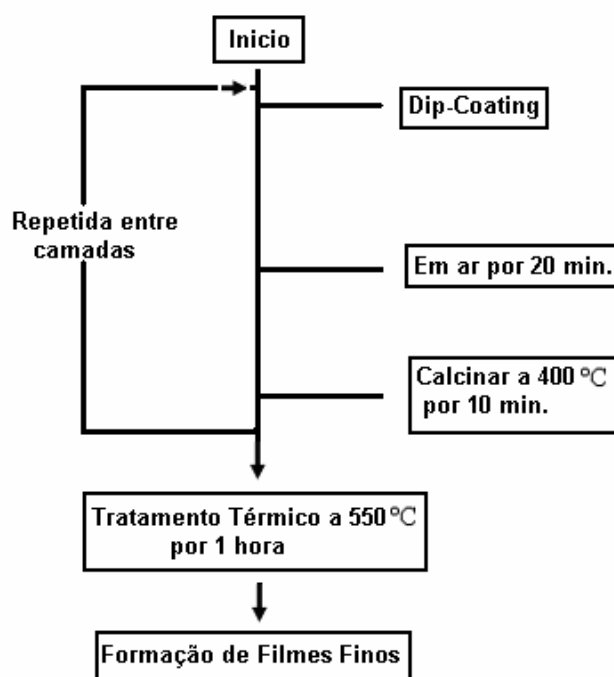


Figura 15. Esquema do procedimento para a formação de cada camada do filme fino por dip-coating.

No final de 10 camadas depositadas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 550°C por 1 hora.

4.6 Preparação dos contatos elétricos de Sn

A evaporação dos contatos elétricos de estanho metálico (Sn) sobre os filmes finos de SnO_2 foi realizada na evaporadora EDWARDS auto 500 com pressão da ordem de $1,5 \times 10^{-5}$ torr, a partir de estanho metálico da marca Aldrich e pureza 99,8%, que foi colocado em cadinhos de molibdênio. As amostras de filmes finos foram colocadas todas umas próximas das outras numa máscara com medidas pré-definidas para garantir uma deposição homogênea.

Todos os filmes foram cortados na mesma região, com medidas aproximadamente de 1cm x 2,6cm e perpendicular à direção de imersão-emersão do substrato na suspensão, como mostra a figura 16. As figuras 17 e 18 mostram, respectivamente, a disposição das amostras numa máscara de sombra feita de cobre e depois posicionada para receber a deposição de estanho dentro da evaporadora.

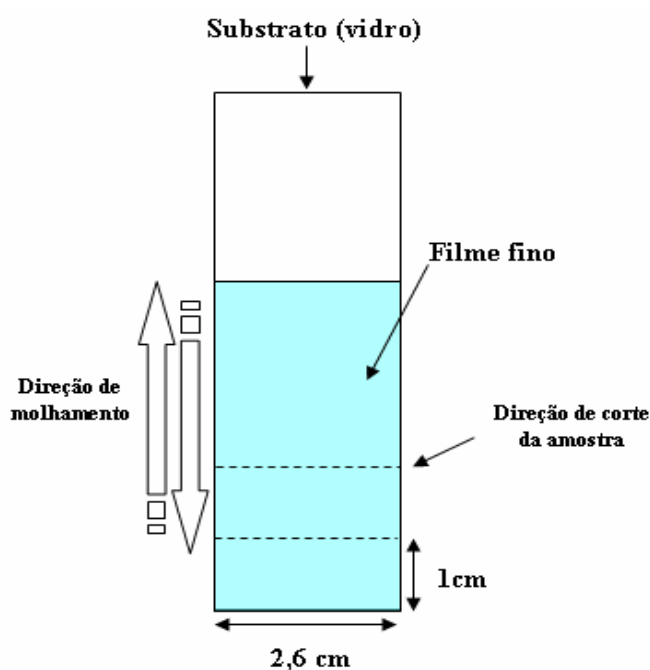


Figura 16. Esquema para o corte dos filmes finos de SnO_2 obtidos via técnica *dip-coating*. O filme é cortado perpendicularmente à direção de imersão-emersão do substrato na suspensão coloidal.

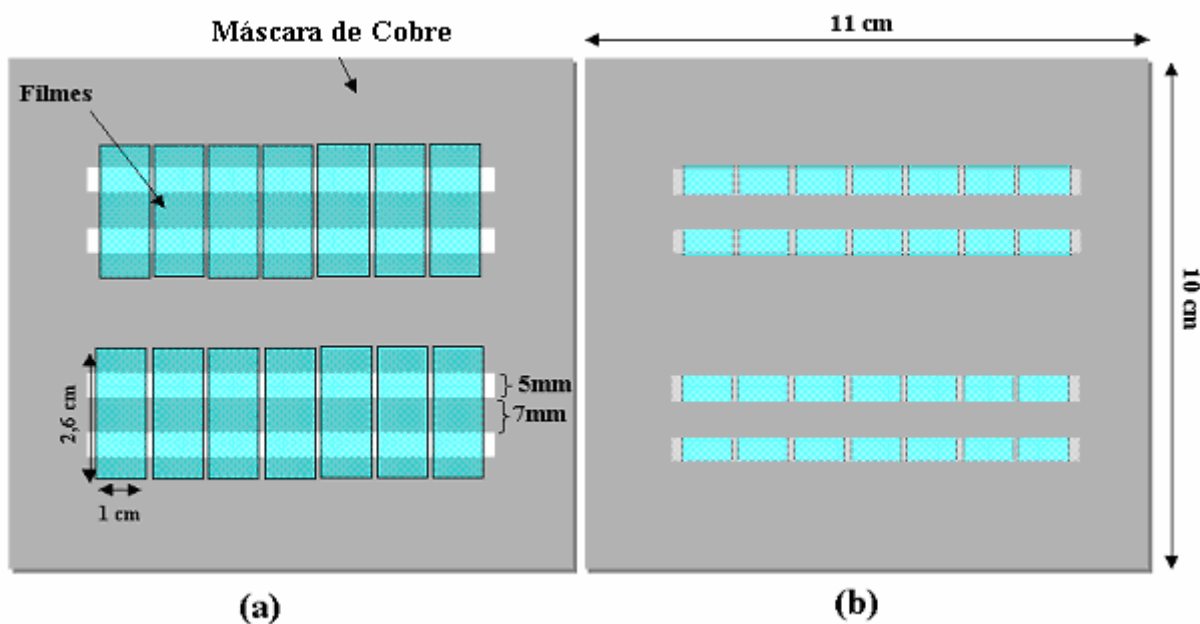


Figura 17. Esquema de obtenção de contatos elétricos nos filmes, via evaporação resistiva através de uma máscara de sombra. (a): vista de cima. (b): vista de baixo, onde as partes expostas dos filmes irão receber os contatos elétricos.

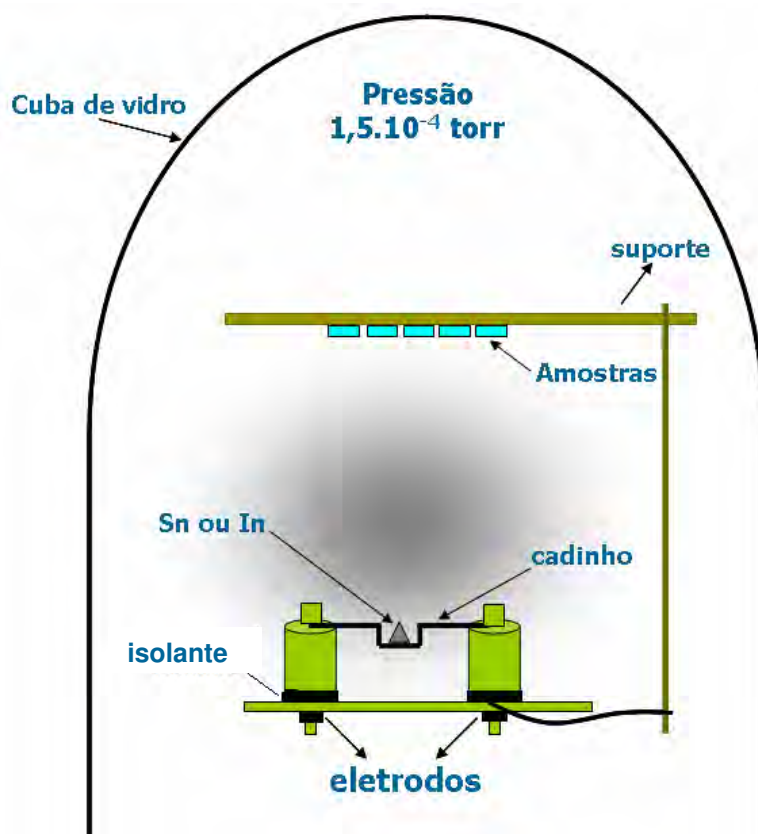


Figura 18. Esquema de uma evaporação resistiva de contatos elétricos de In ou Sn em filmes finos de SnO₂ sob pressão de aproximadamente $1,5 \cdot 10^{-4}$ torr.

A evaporadora possui um sistema rotacional das amostras que as giram perpendicularmente em relação à direção de deposição, garantindo que todos os filmes recebam quantidades iguais de material e que contenham espessuras de contatos bem próximas, tornando a deposição de contatos mais homogênea para todas as amostras.

Após a deposição do metal (Sn) as amostra com contatos elétricos foram submetidas a tratamentos térmicos de 150°C por 30 minutos. O estanho vem sendo usado pelo grupo em substituição ao índio (In), pois foi o que apresentou melhores resultados em medidas elétricas recentes (RAVARO *et al.*, 2006) (uma análise da deposição dos contatos é feita no Apêndice A). A disposição final da amostra (filme) é como mostrada na figura 19.

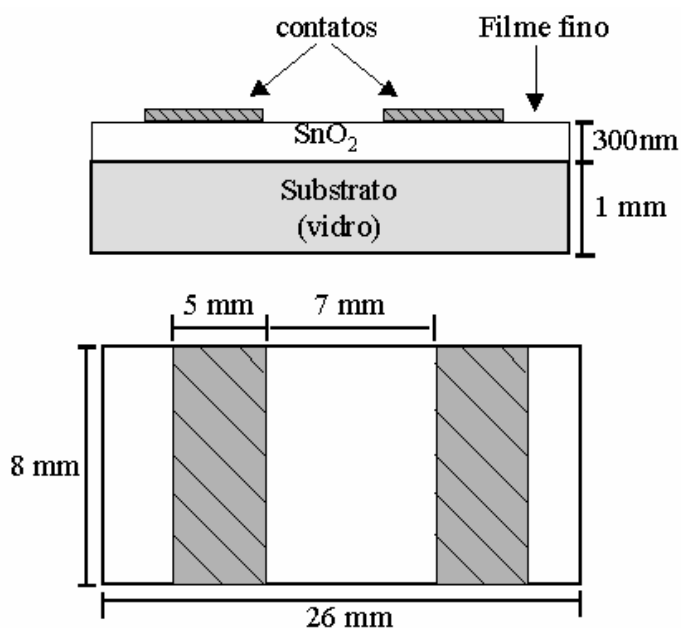


Figura 19. Diagrama esquemático da amostra usada nos experimentos de caracterização elétrica. (a) vista lateral e (b) vista do topo.

4.7 Obtenção de xerogéis de SnO_2

Uma certa quantidade de suspensão coloidal é transferida para um béquer e depois é aquecida a 100 °C, até que a maior parte do solvente evapore, o que pode levar algumas horas. À medida que o solvente evapora, a solução vai se tornando cada vez mais viscosa até chegar no ponto de formar um gel rígido. Este gel é aquecido em um béquer a 100°C, até formar um pó. Depois o pó é submetido a um tratamento térmico no forno que pode variar de 400°C a 1000°C por 1h ou 6h, dependendo da aplicação a que se destine. Este pó pode ser prensado para a confecção de pastilhas.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir são apresentados os princípios das técnicas de caracterização a que os filmes finos e/ou xerogéis de SnO_2 , não dopados e dopados com íons terras-raras Er^{3+} , foram submetidos.

5.1 Difração de Raios-X

Da mesma forma que para as outras radiações eletromagnéticas, a interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa, resulta no espalhamento. Quando um feixe de raios-X é espalhado por um ambiente de um material ordenado ocorre tanto interferência destrutiva como construtiva entre os raios espalhados devido a distância entre os centros espalhadores serem da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. Este fenômeno é chamado de difração de raios-X. A interferência construtiva ocorre quando é satisfeita a Lei de Bragg (CULLITY, 2001).

5.1.2 Lei de Bragg

Quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um cristal formando um ângulo θ com a superfície, uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não-espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente distribuídos pelo cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para a difração de raios-X são: (1) o espalhamento entre as camadas de átomos deve ser de mesma magnitude do comprimento de onda da radiação e (2) os centros

espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular. Um diagrama esquemático é mostrado na figura 20.

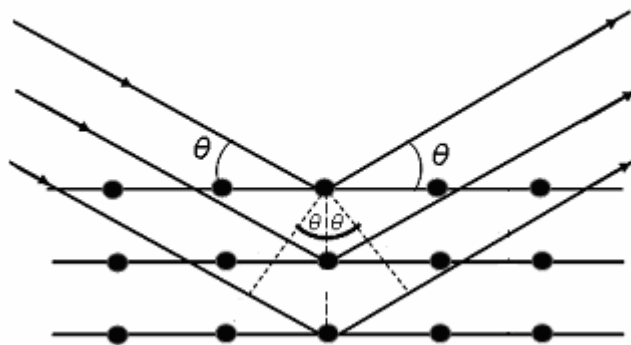


Figura 20. Difração de raios-X por um cristal.

Podemos escrever que as condições para a interferência construtiva do feixe no ângulo θ são:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

onde,

d = espaçamento entre os planos que causam a interferência construtiva

λ = comprimento de onda dos raios-X

n = número inteiro de comprimento de onda

Neste trabalho, as medidas de DRX foram feitas com um difratômetro Rigaku, usando o método dos filmes finos (ou ângulo rasante) para obtenção dos dados. Utiliza-se a radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A varredura do detector foi feita em geral, a uma velocidade de 1 grau/min de 20° a 80° . Para que o equipamento trabalhasse com no máximo 80% da potência permitida, foram usados 40KV e 20mA.

Através das medidas de difração de raios-X é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos de um material. Quando esses cristais são menores que $0,1\mu\text{m}$ pode-se utilizar a equação de Scherrer para determinar o tamanho médio (t) das partículas (CARREÑO *et al.*, 2002; BOSE *et al.*, 2006):

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (5)$$

onde,

β = alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima, em radianos.

K = constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas

5.2 Caracterização elétrica dos filmes finos

A caracterização elétrica dos filmes finos foi feita através de medidas de corrente x voltagem (IxV) e também resistência em função da temperatura (RxT), com um eletrômetro da Keithley modelo 617. A variação da temperatura foi realizada num criostato de circuito fechado de He, da APD Cryogenics. A resistividade dos filmes pode ser obtida pela equação 6:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (6)$$

onde,

R = resistência elétrica em ohm (Ω)

ρ = resistividade em $\Omega\cdot\text{cm}$

L = a distância entre os contatos elétricos no filme em cm

A = área transversal do filme, estimada a partir da espessura do filme (da ordem de 300nm - obtida por microscopia eletrônica de varredura) multiplicada pela largura (cm).

Neste tipo de estimativa estamos considerando que a distância entre contatos é muito maior que a espessura da mesma, de modo que pode ser assumido que todo o filme de SnO_2 faz parte do canal de condução.

5.3 Fotoluminescência

Para medidas de fotoluminescência na região do visível em filme fino foi utilizado um laser de Kr^+ ajustado no multilinhas ultravioleta (337,5nm, 350,7nm e 356,4nm). Pastilhas também foram excitadas com o mesmo laser ajustado em 482nm. Um tubo fotomultiplicador R446 da Hamamatsu foi usado para a obtenção do sinal para as pastilhas e filmes. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera ambiente. Um diagrama esquemático dessa montagem experimental é mostrado na figura 21.

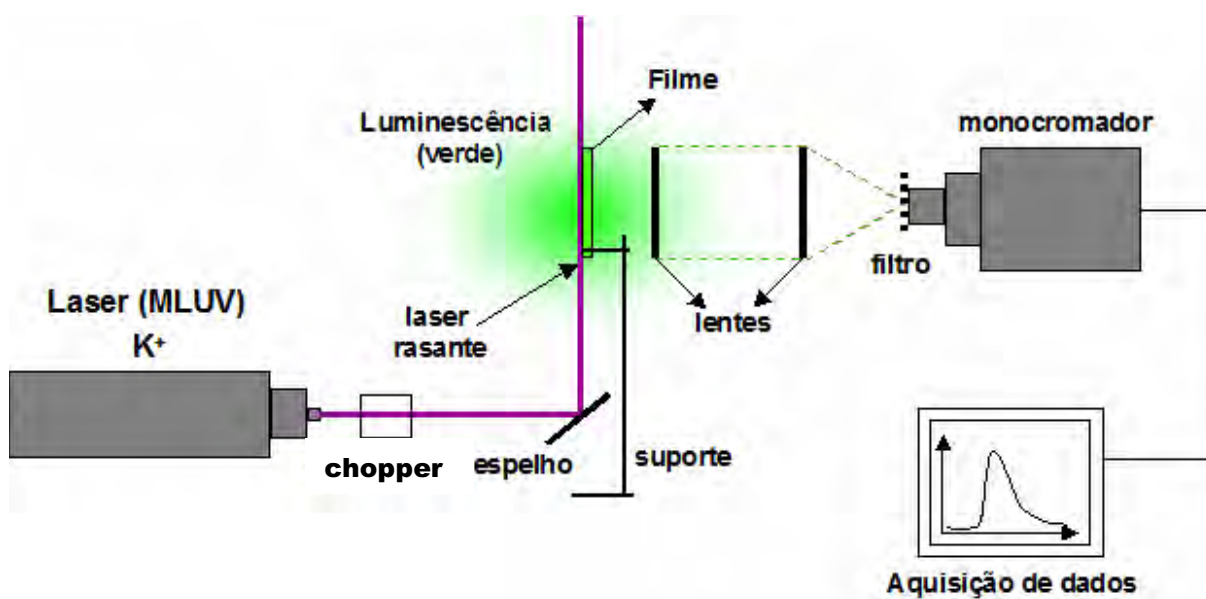


Figura 21. Diagrama esquemático das medidas de luminescência para as amostras de SnO_2 dopada com érbio.

Para as medidas de fotoluminescência realizadas na região do infravermelho, foi utilizado um laser de argônio (Ar^+) com linha 488nm e o sinal foi detectado através de um detector de germânio (Ge) resfriado com nitrogênio líquido (N_2). O criostato foi refrigerado por um circuito de fechado de hélio (He). Um monocromador na configuração simples foi usado para a recepção do sinal emitido. Um diagrama esquemático da montagem experimental é mostrado na figura 22.

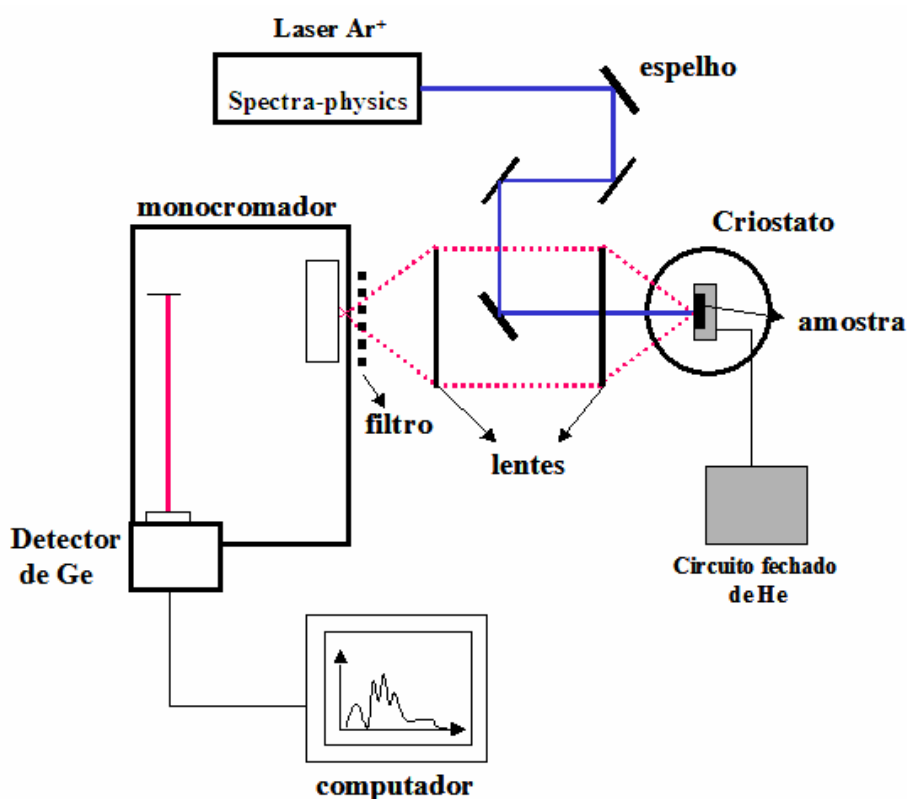


Figura 22. Sistema de medidas de luminescência para amostras de SnO_2 dopada com érbio e pHs modificados.

5.4 Medidas de Raman

O princípio da técnica de espectroscopia Raman está detalhada na seção 3.3.6. As medidas de espectroscopia Raman apresentadas neste trabalho foram realizadas em um espectrômetro triplo Jobin-Yvon modelo T64000 em configuração subtrativa utilizando um

microscópico óptico. O sinal Raman foi detectado com detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido. Um laser de argônio, sintonizado na linha 488 nm com potência de 400mW foi usado para excitar a amostra. O esquema do sistema de medidas Raman é semelhante ao da figura 22.

5.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Na análise termogravimétrica (TG), a massa de uma amostra sob atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta. A massa da amostra, durante o experimento, poderá ganhar ou perder peso dependendo das características da amostra. Caso sofra uma reação de decomposição, sendo um dos produtos da decomposição um gás volátil, a amostra perderá peso. A amostra também perderá peso caso ocorra algum processo físico como vaporização, sublimação e dessorção, neste último o caso é mais comum ocorrer dessorção de água sobre a superfície da amostra. Por outro lado, quando a amostra sofrer uma reação de oxidação, com formação de um óxido, por exemplo, a amostra irá aumentar seu peso devido à formação de um produto em combinação com oxigênio. Todos esses processos termogravimétricos poderão ocorrer com liberação ou ganho de calor pela amostra. Esses eventos de ganho ou liberação de calor, durante o experimento de TG podem ser registrados através da análise térmica diferencial (DTA). O experimento de DTA é realizado simultaneamente com o experimento de TG, para este caso.

A análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada. Geralmente o gradiente de temperatura envolve aquecimento da amostra e do

material de referência de modo tal que a temperatura da amostra T_s cresce linearmente com o tempo. A diferença na temperatura ΔT da amostra e da referência T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) é então monitorada e controlada e colocada em gráfico contra a temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial (SKOOG *et al.*, 2002)

6. RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos da caracterização das amostras de SnO_2 juntamente com a discussão correspondente. Inicialmente são apresentados os resultados referentes às características físico-químicas das suspensões coloidais de SnO_2 e, em seguida, são apresentados os resultados referentes à análise dos filmes finos e xerogéis obtidos a partir dessas suspensões coloidais.

6.1 Viscosidade das Suspensões Coloidais de SnO_2 em função do pH

Após o processo de diálise, as suspensões coloidais de SnO_2 foram submetidas a um tratamento térmico a 100°C para a eliminação do dispersante por evaporação, conforme descrito na seção 4.3. Assim as suspensões se tornam mais concentradas e viscosas melhorando o processo de deposição dos filmes. O aumento da viscosidade das suspensões coloidais de SnO_2 (através da redução do volume de água), interfere nas propriedades dos filmes obtidos. Foi essa a motivação para a realização do estudo sobre a influência do pH dessas suspensões coloidais nas propriedades dos filmes obtidos. Porém, a influência do pH na viscosidade das suspensões coloidais é devido a fatores químicos e não físicos como no caso da evaporação do solvente, ou seja, interação entre as partículas, conforme será explicado abaixo.

A figura 23 apresenta a variação da viscosidade da suspensão coloidal de SnO_2 dopada com 0,05% de íons Er^{3+} para alguns valores de pH.

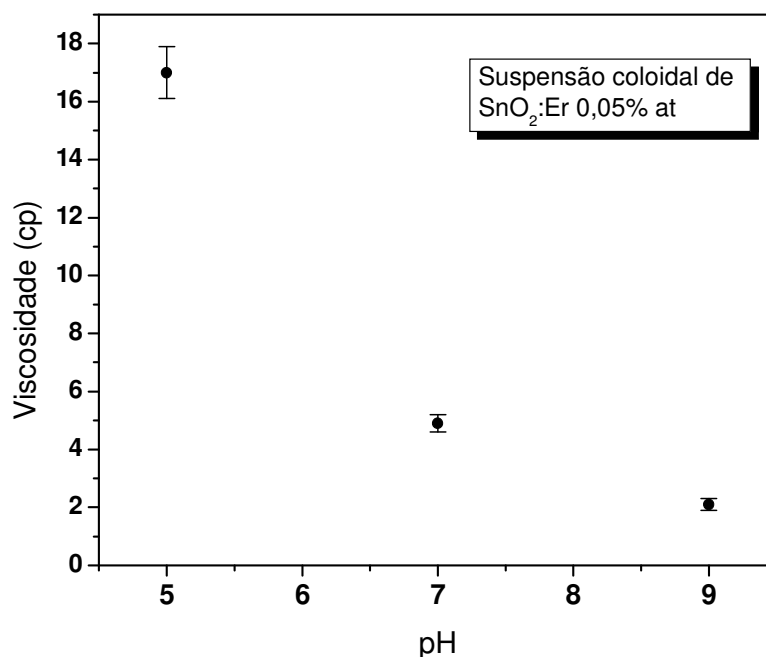


Figura 23. Medidas de viscosidade para suspensões coloidais de SnO₂:Er 0,05% em distintos pHs.

Pode-se observar que a medida que o pH da suspensão coloidal diminui, a viscosidade aumenta. Para um pH em torno de 5 a viscosidade é da ordem de 18cp, para pH próximo de 7, a viscosidade é de 5cp e pH próximo de 9 a viscosidade é bem diminuída, em torno de 3cp. Essas medidas de viscosidades nos fornecem o estado de aglomeração dos sóis no sistema. Quanto maior for a viscosidade da suspensão coloidal, maior será a interação entre eles e, portanto, haverá um estado de aglomeração maior que se reflete no aumento da viscosidade. Por outro lado, quanto menos viscosa for a suspensão coloidal, menor será a interação entre os sóis e consequentemente se tem uma suspensão coloidal mais estável. É importante notar que, o aumento da viscosidade com a diminuição do pH da suspensão coloidal não altera a concentração molar da mesma. Portanto, este aumento da viscosidade se deve as interações químicas que levam à formação de ligações cruzadas (HIRATSUKA *et al.*, 1992). Estas ligações químicas podem estar formando partículas coloidais de SnO₂ maiores. Filmes finos de SnO₂ obtidos destas suspensões coloidais onde o pH foi diminuído a partir do pH neutro (pH7), apresentam maior cristalinidade e maior condutividade elétrica em relação

aos filmes obtidos de suspensões coloidais onde o pH foi aumentado a partir do pH neutro (pH7), conforme será mostrado.

6.2 Caracterização elétrica de filmes finos de SnO_2 não dopados obtidos de suspensões coloidais onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional ($\text{pH} \approx 7$).

A figura 24 apresenta resultados de resistividade elétrica de filmes finos, em atmosfera ambiente, em função da variação do pH das suspensões coloidais das quais foram obtidos, para uma aplicação de voltagem fixa de 35V. Os filmes finos da série 1 foram obtidos de suspensões coloidais de concentração 0,15 M (série1) e os filmes da série 2 foram obtidos de suspensões coloidais de concentração 0,20 M (série2). Por conveniência, denominaremos “filmes com pH(x) (x = 4, 6, 7, 9, 11)” para aqueles filmes obtidos de suspensões coloidais com diferentes pHs.

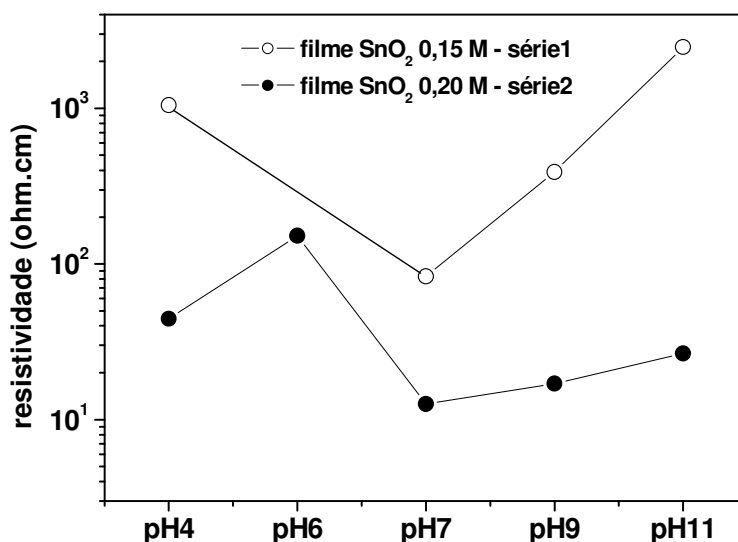


Figura 24. Resistividade em atmosfera ambiente de filmes finos em função do pH (com aplicação de 35V), para filmes de SnO_2 das séries 1 e 2. (as linhas são traçadas apenas como um guia para os olhos, não representando nenhuma situação física)

De acordo com a figura 24, observa-se que, de modo geral, os filmes não dopados da série 1, possuem maior resistividade em relação aos filmes da série 2, obtidos da suspensão coloidal de maior concentração molar. O modo como as resistividades dos filmes (em atmosfera ambiente), das duas séries, se comportam em função do aumento do pH da suspensão coloidal é, a princípio, aleatório para aqueles obtidos com pHs da suspensão coloidal abaixo de 7. Para as amostras da série 1, há um máximo na resistividade para o filme com pH11, atinge um mínimo de resistividade para o filme com pH7 e depois volta a subir para o filme com pH4. O mesmo comportamento é observado para os filmes da série 2, porém, o de maior resistividade é o filme com pH6.

Também foram realizadas medidas de corrente-voltagem (IxV) para os filmes da série 2 a baixa temperatura. Após a obtenção de uma pressão da ordem de 10^{-5} torr dentro do criostato, a temperatura do sistema foi abaixada para 150K, 100K, 50K e 28K e as amostras da série 2 foram submetidas a medidas de IxV. Todas as amostras apresentaram um comportamento elétrico ôhmico, o que não havia sido observado para medidas de IxV realizadas em atmosfera ambiente (ver figura 1 do apêndice A). A figura 25 mostra um exemplo dessas medidas realizadas para uma temperatura de 150K.

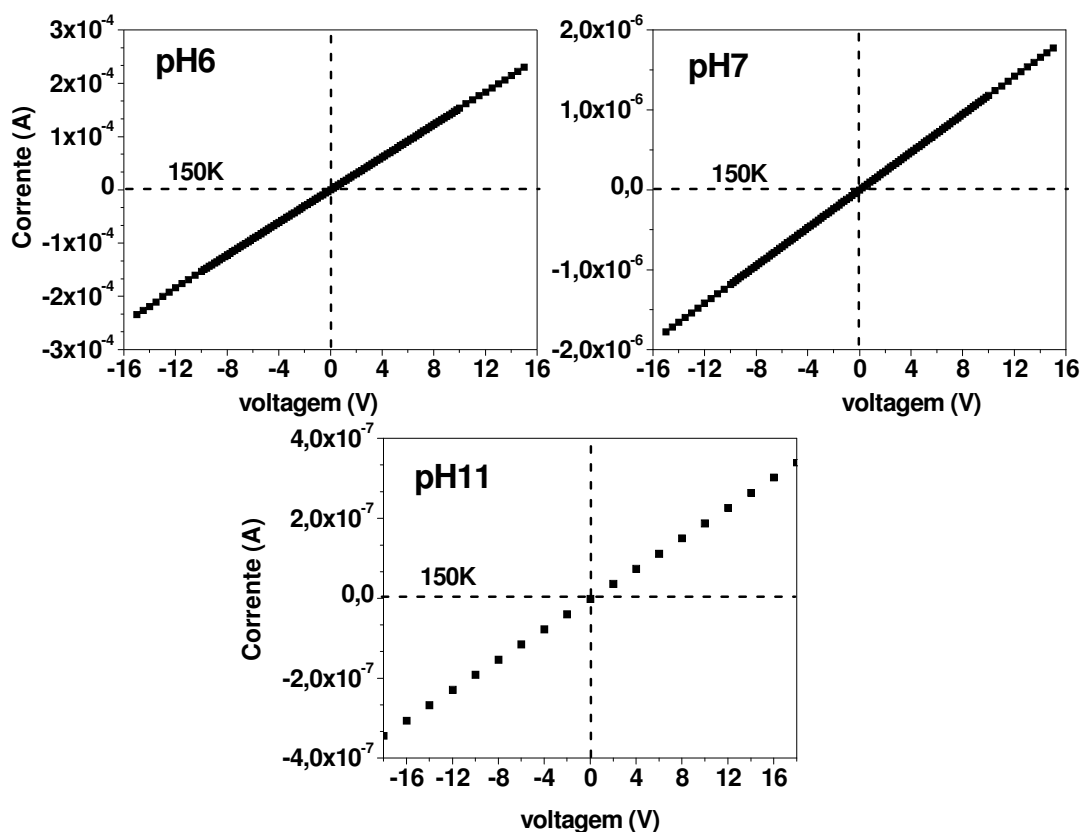


Figura 25. Corrente-voltagem para filmes da série 2 para uma temperatura de 150K.

Na figura 25 são apresentadas as medidas de IxV apenas para a temperatura de 150K, simplesmente para mostrar o comportamento ôhmico das amostras da série 2. As outras medidas de IxV nas temperaturas de 100K, 50K e 28K não foram colocadas aqui por economia de espaço, no entanto, possuem comportamento ôhmico similar. Porém, serão mostrados os valores de resistividade a seguir (fig. 26) (que é uma forma mais simplificada de apresentação de dados, já que o comportamento é ôhmico) obtidas das medidas de IxV para todas as temperaturas.

A figura 26 apresenta resultados de resistividade obtidos através das medidas de resistências, em diversas temperaturas para os filmes da série 2. Nesta medida uma sequência no valor da corrente em função do pH do filme foi obtida.

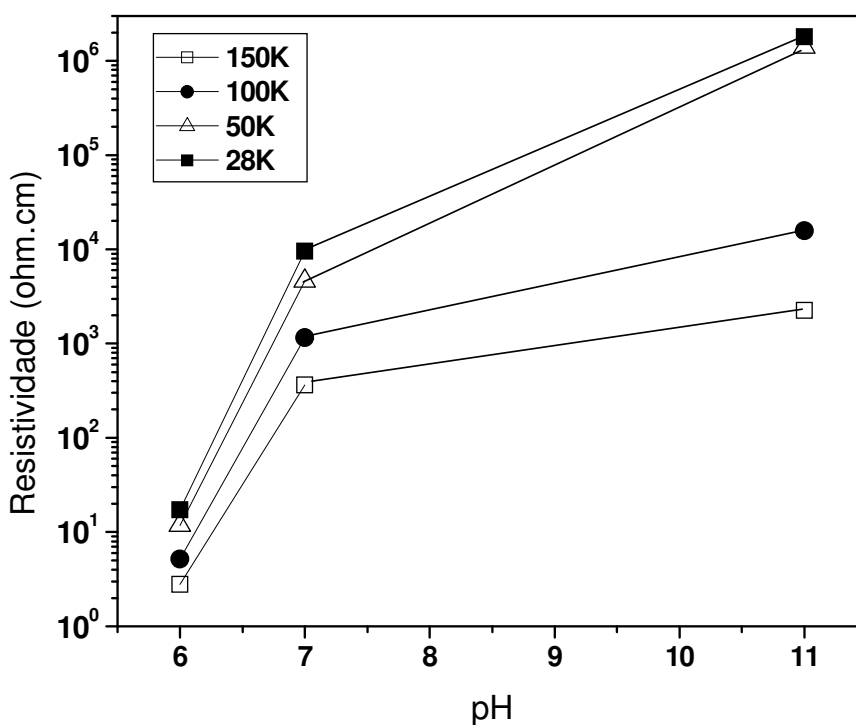


Figura 26. Resistividade de filmes finos de SnO_2 não dopados da série 2 para quatro temperaturas diferentes. Amplitude da incerteza dos cálculos de resistividade ± 1 ohm.cm. (as linhas são traçadas apenas como um guia para os olhos, não representando nenhuma situação física)

Através da figura 26 é possível observar uma diminuição das resistividades dos filmes em função da diminuição do pH para os filmes com pHs 11, 7 e 6 respectivamente. O comportamento da variação da resistividade dos filmes é praticamente idêntico para todas as temperaturas. O filme com pH6 (da série 2) possuía maior resistividade em relação aos filmes com pHs 11, 9, 7 e 4 em medidas realizadas em atmosfera ambiente (figura 24). Em medidas a baixa temperatura e sob pressão de 10^{-5} torr, o filme com pH6 é o que possui menor resistividade em relação aos outros filmes para todas as temperaturas medidas. A resistividade do filme com pH6 diminuiu consideravelmente em relação à medida realizada a temperatura

ambiente em pressão atmosférica. Em 28K, por exemplo, a resistividade do filme com pH6 é de 17 ohm.cm, enquanto que para a medida realizada em pressão atmosférica a 300K, o valor obtido da resistividade foi de aproximadamente 110 ohm.cm (figuras 24 e 26).

A superfície do filme apresenta algumas espécies de oxigênio adsorvidas (YAMAZONE *et al.*, 1979; BELMONTE *et al.*, 2006; MAZZONE *et al.*, 2007), aumentando assim a sua resistência elétrica. Quando os filmes são submetidos a vácuo, a baixa pressão pode contribuir na remoção das espécies de oxigênio adsorvido na superfície do filme, tornando o filme mais condutivo. Uma hipótese levantada para a diminuição considerável da resistividade (em baixa pressão) do filme com pH6 da série 2, estaria relacionado com uma maior quantidade de oxigênio retirado da sua superfície. Por ter sido obtido de uma suspensão coloidal onde o pH foi alterado para ácido, a superfície do filme formado teria uma maior afinidade para a adsorção de espécies de oxigênio aumentando assim a população de oxigênio adsorvido e conseqüentemente aumentando sua resistividade. Ao ser submetido a vácuo, o filme com pH6 teria sua superfície “limpa” do excesso de espécies de oxigênios, diminuindo consideravelmente sua resistência em relação aos outros filmes com pH maiores.

Na figura 27 são apresentadas as medidas de resistência em função da temperatura ($R \times T$) para amostras de filmes finos da série 2. A figura 28 apresenta os gráficos de Arrhenius, a partir dos quais foram obtidos os valores de energia de ativação para um intervalo de temperatura acima de 225K para os filmes finos com pHs 6, 7, 9 e 11 da série 2.

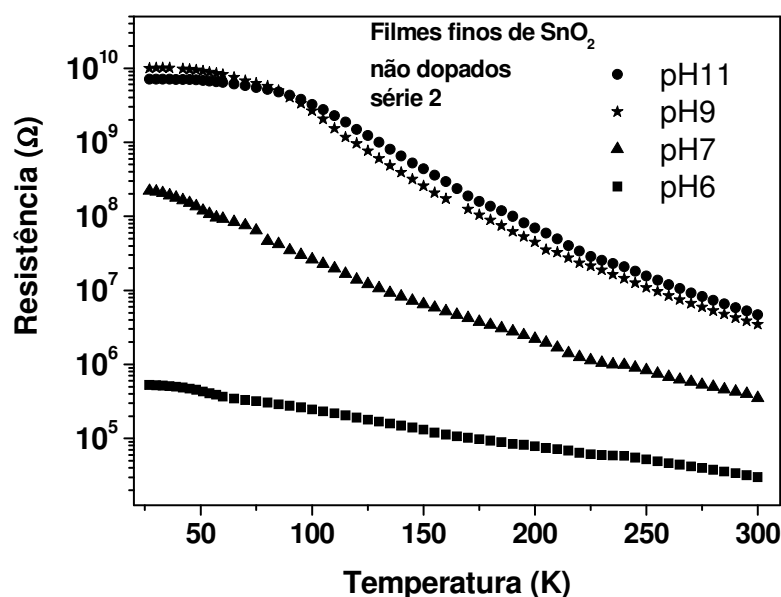


Figura 27. Medidas de resistência em função da temperatura para filmes finos de SnO₂ não dopados com pHs variando de 6 a 11.

De acordo com a figura 27, é observado que os filmes finos de SnO₂ têm suas resistências elétricas aumentadas em função do aumento do pH para todo o intervalo de temperatura. Entre os filmes com pH 9 e 11 existe uma pequena diferença entre as resistências até a uma temperatura próxima de 100K, abaixo desta temperatura, a curva de resistência do filme com pH9 cruza a do filme com pH11, assumindo valores de resistências levemente maiores. Essas resistências muito próximas, entre os filme com pH9 e pH11, indicam que o aumento significativo nos valores das resistências com o aumento dos pHs dos filmes têm um limite em torno do pH9, acima deste valor o pH tem pouca influência na resistência do filme, como pode ser visto para o filme com pH11 na figura 27. As energias de ativação para estes filmes foram calculadas a partir do gráfico de Arrhenius plotado a partir da figura 27.

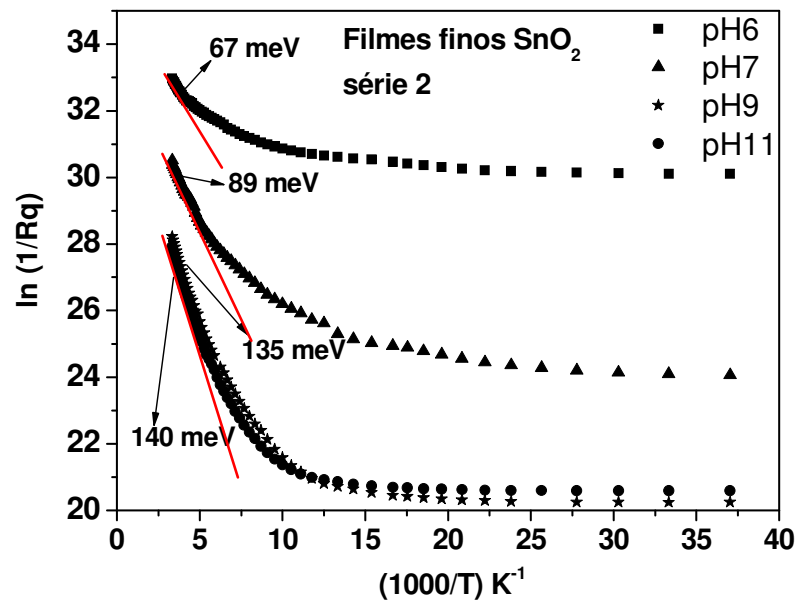


Figura 28. Curvas utilizadas para o cálculo da energia de ativação (E_a) dos filmes com pHs 6, 7, 9 e 11. Valores de E_a encontrados para temperaturas entre 225K e 300K, o que corresponde ao intervalo de $1/T$ de $3,33$ a $4,44 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

O gráfico de $\ln(1/qR) \times (1000/T)$ vem da seguinte equação (BLAKEMORE, 1987):

$$\ln\left(\frac{1}{qR}\right) = \ln(K_c q \mu N_c) - \frac{E_a}{kT} \quad (7)$$

Onde:

K_c = Constante de proporcionalidade que depende de fatores geométricos

q = carga do elétron

μ = mobilidade (considerada constante para intervalos pequenos de temperatura)

N_c = densidade de estados

k = constante de Boltzmann

E_a = energia de ativação

Assim:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{1}{qR}\right)}{\Delta \ln\left(\frac{1}{T}\right)} = \operatorname{tg} \alpha \quad (8)$$

Então temos que:

$$E_a = \operatorname{tg} \alpha . k . 10^3 \quad (9)$$

Pela equação (8) pode-se estimar a energia de ativação (E_a) através do coeficiente angular da reta do gráfico de Arrhenius da figura 28.

Os valores encontrados de energia de ativação correspondem a níveis profundos de energia, ou seja, $67 \pm 1 \text{ meV}$, $89 \pm 1 \text{ meV}$, $135 \pm 1 \text{ meV}$ e $140 \pm 1 \text{ meV}$ para os filmes com pH6, 7, 9 e 11, respectivamente. Os valores de 135 meV e 140 meV estão de bom acordo com o valor obtido para o segundo nível de ionização de vacâncias de oxigênio. O primeiro nível de vacâncias está acima de 30 meV (JARZEBSKI *et al.*, 1976; SAMSON *et al.*, 1973) que também pode ser encontrado na inclinação da curva em outra faixa de temperatura visto que existe uma variação contínua na inclinação da curva do plot de Arrhenius. A variação do nível mais profundo de energia de ativação com a diminuição do pH, é uma boa indicação de uma distribuição randômica na vizinhança local, influenciando o nível de defeito, o qual se encontra mais próximo da banda de condução enquanto o pH diminui. Portanto, num pH mais baixo o nível do defeito está sendo ionizado mais facilmente, conduzindo a uma resistividade mais baixa com a diminuição do pH. É evidente que a variação do pH tem uma influência

forte nas propriedades de transporte elétrico das partículas. Esta influência pode estar relacionada com a adsorção de espécies de oxigênio e de ligações cruzadas Sn-O-Sn que são favorecidas pelo pH ácido da suspensão coloidal, mudando a barreira potencial no contorno de grão dos filmes obtidos destas suspensões coloidais.

De modo geral a variação do pH das suspensões coloidais de SnO₂, influenciam nas características elétricas dos filmes obtidos, como condutividade elétrica e energia de ativação do nível mais profundo, além de poder favorecer a adsorção de espécies de oxigênio em sua superfície, para filmes com pHs ácidos. A maneira como ocorre a adsorção de espécies gasosas na superfície do SnO₂ em função do pH, que foi alterado a partir do pH neutro, pode ser muito importante para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como por exemplo, sensores de gás (GUGLIELMI *et al.*, 1998; ADAMOWICZ *et al.*, 2008), onde a condução elétrica do material em função de espécies gasosas adsorvidas na superfície é a base de sua aplicação.

6.3 Difração de Raios-X

A figura 29 apresenta difratogramas de raios-X para filmes finos de SnO₂ obtidos de uma suspensão coloidal não dopada, com pH que foi alterado a partir do pH neutro e concentração 0,15M (série1).

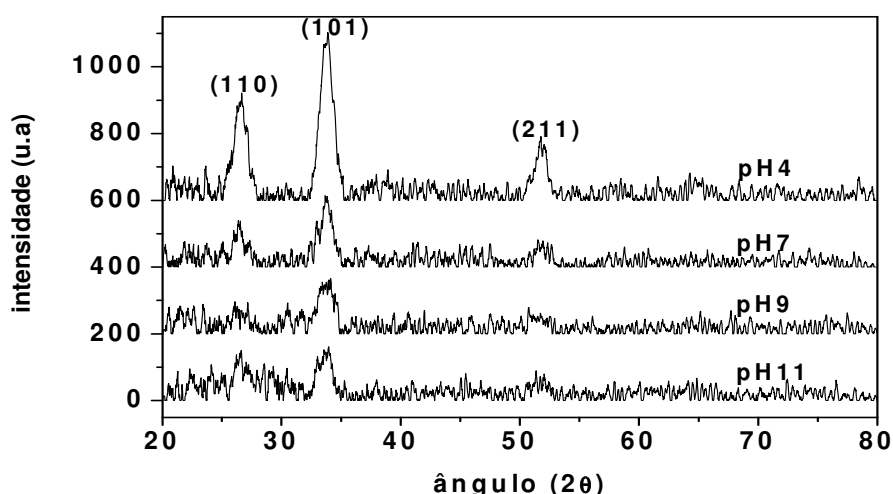


Figura 29. Difratomogramas de Raios-X de filmes finos de SnO₂ obtidos de suspensões não dopadas, com pH que foi alterado a partir do pH neutro e concentração 0,15M (série 1).

De acordo com a figura 29, as intensidades dos picos nos difratogramas, tendem a aumentar com a diminuição do pH dos filmes obtidos. Olhando para a direção (211), por exemplo, de todos os espectros, verifica-se que o pico do filme com pH4 é o mais definido, ou seja, possui maior cristalinidade em relação aos filmes com pH maior. O filme com pH4 também foi o que apresentou maior resistividade elétrica em medidas de IxV em atmosfera ambiente de acordo com a figura 24.

Na figura 30, é apresentado o difratograma para filmes finos de SnO₂ obtidos de suspensões não dopadas, com pH que foi alterado a partir do pH neutro e de concentração de 0,20M (série 2).

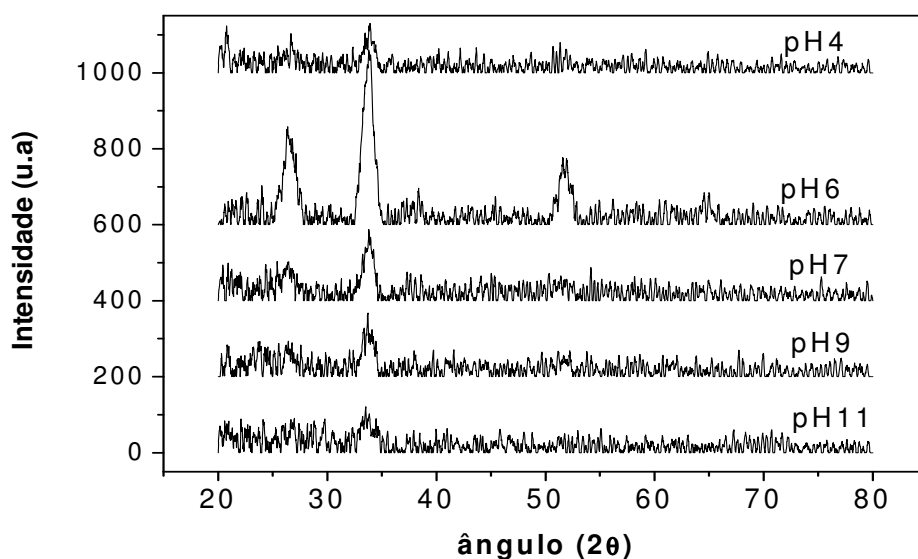


Figura 30. Difratogramas de raios-X de filmes finos de SnO₂ obtidos de suspensões não dopadas, com pH que foi alterado a partir do pH neutro e com concentração 0,20M (Série 2).

À medida que o pH dos filmes da série 2 diminui, as intensidades dos picos aumentam da mesma forma que foi observado para os filmes da série 1. No entanto, este aumento das intensidades dos picos, para os filmes da série 2, tem o seu máximo no filme com pH6, após este pH (para o filme com pH4) a intensidade volta a diminuir. De certa forma, esse comportamento mostra que pode haver um valor de pH limite para a obtenção de um filme com uma alta cristalinidade. Ultrapassando um limite inferior no valor de pH, o filme torna a diminuir a sua cristalinidade, como pode ser observado na figura 30. O filme da série 2 que apresentou maior resistividade elétrica nas medidas realizadas em atmosfera ambiente, também foi o que apresentou maior cristalinidade, no caso o filme com pH6. O mesmo comportamento foi observado para os filmes da série 1, para o filme com pH4. Contudo as medidas elétricas realizadas em pressão inferior a ambiente (10^{-5} torr), para o filme com pH6 da série 2, levam a maior condutividade elétrica e cristalinidade, em relação aos outros filmes da mesma série. A princípio, a maior cristalinidade para o filme com pH6 da

série 2 é um reflexo do pH ácido. Numa suspensão coloidal com pH ácido há formação de ligações cruzadas entre os aglomerados de SnO_2 (HIRATSUKA *et al.*, 1992), formando partículas maiores com alteração do nível de defeitos mais profundos, como discutido nos resultados de caracterização elétrica, e dessa forma contribuindo para a alta cristalinidade do filme obtido da suspensão coloidal com pH6. Nas Análises Térmicas (TG/DTA), foi possível observar um pico exotérmico no espectro de DTA (possivelmente de um processo de cristalização) em uma amostra de pó de SnO_2 obtida de uma suspensão coloidal com pH ácido, conforme será discutido na seção 6.4.

Outra observação importante referente aos difratogramas dos filmes da série 1 deve ser mencionada. Infelizmente, um filme com pH6 desta suspensão coloidal (0,15M), não foi produzido para poder ser feita uma análise estrutural. Pois, somente a partir da suspensão coloidal de concentração 0,20M (série 2), foi possível observar que um valor de pH igual a 6, levaria a formação de filmes finos com maior cristalinidade. Uma viscosidade intermediária da suspensão coloidal, de concentração 0,20M, foi obtida quando estava sendo realizada a diminuição do pH da mesma lentamente. Esta viscosidade intermediária atingida é relativamente alta, e a suspensão coloidal chegou a consistência de um gel. O pH que levou a esta viscosidade alta foi 6. E a partir desta suspensão coloidal altamente viscosa, foi obtido o filme com pH6 da série 2, que apresenta maior cristalinidade mostrado na figura 30. Durante a diminuição do pH da suspensão coloidal não dopada, com concentração de 0,15M (série 1), não foi possível observar este comportamento por motivos de procedimento. Por ser de menor concentração (0,15M) a viscosidade desta suspensão coloidal ao atingir pH6 não foi alta o suficiente para ser percebida a olho nu e por este motivo o filme com pH6 não foi confeccionado.

A tabela 1 apresenta os valores de tamanho dos cristalitos, avaliado na direção (101), que é a mais intensa em todos os difratogramas dos filmes das séries 1 e 2, calculados a

partir da equação de Scherrer (CULLITY, 2001; BOSE *et al.*, 2006). A largura a meia altura de cada pico foi obtido através da deconvolução gaussiana dos difratogramas, o que se fez necessário devido ao alto grau de ruído apresentado.

Tabela 1. Cálculo dos tamanhos médios dos cristalitos de filmes finos de SnO₂

	Série 1 (101)	Série 2 (101)	Posição do pico Série 1	Posição do pico Série 2	Desvio padrão
PH	t (nm)	t (nm)	θ	θ	$\theta (\bar{\theta} \pm S_{\theta})$
4	$7,2 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,1$	33,8	33,9	$33,8 \pm 0,3$
6	--	$7,8 \pm 0,1$	--	33,8	
7	$6,8 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,1$	33,7	33,8	
9	$5,4 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$	33,7	33,8	
11	$6,3 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,1$	33,6	33,7	

De acordo com a tabela 1, é possível observar, para os filmes da série 1, uma diminuição no tamanho médio do cristalito com o aumento do pH, pelo menos até o pH9. Para a amostra com pH11 o tamanho médio do cristalito volta a subir, contudo o grau de ruídos apresentado pelo difratograma deste filme é muito alto (fig.29) diminuindo a confiabilidade dos cálculos estatísticos realizados para a obtenção da largura a meia altura deste pico. Para os filmes da série 2, podemos observar (tab.1) que a medida que o pH diminui, o tamanho do cristalito aumenta até pH6, depois volta a diminuir para o filme com pH4. No entanto, considerando o desvio padrão, praticamente não há diferença no tamanho do cristalito entre os filmes com pH 4 e 6.

6.4 Análises Térmicas (TG/DTA) em Xerogéis (pó) com pH alterado a partir do pH neutro.

Para saber mais a respeito da influência do pH nas suspensões coloidais de SnO_2 , foram realizadas medidas de análises térmicas de pó de SnO_2 não dopados obtidos de suspensões coloidais onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional (neutro). A análise térmica pode fornecer a temperatura de cristalização do material além da formação de novos compostos e eliminação de íons.

A figura 31 apresenta medidas de análises térmicas (TG/DTA) (*Thermogravimetry / Differential Thermal Analysis*) para amostras de pó de SnO_2 não dopado com diferentes pHs.

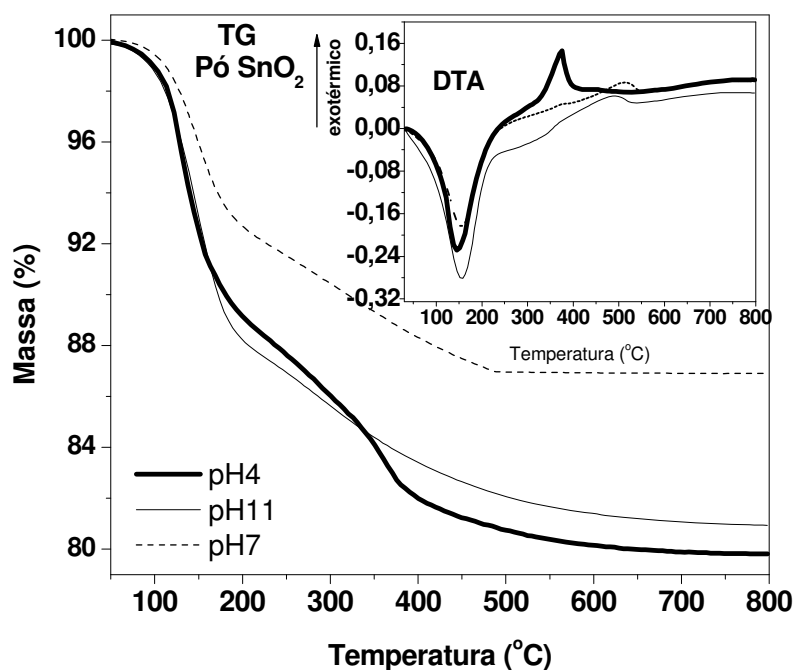


Figura 31. Curvas de TG para amostras de pó de SnO_2 não dopadas com pHs 4 e 11. E uma amostra de pó de SnO_2 dopada com 0,05%Er com pH7. Detalhe: Curvas de DTA referentes as mesmas amostras.

De acordo com as curvas de TG, pode-se observar uma perda de massa brusca entre 100 e 180°C para todas as amostras. Esta perda de massa está relacionada a evaporação

da água adsorvida na superfície do pó de SnO_2 , sendo este um processo endotérmico com pico para baixo, observado no espectro de DTA em aproximadamente 150°C (ZHANG, GAO, 2004; LIU, *et al.*, 2005). As perdas de massa de água entre 32°C e 202°C são de 11,9%, 11,0% e 7,4% para as amostras de pHs 11, 4 e 7 respectivamente. A maior perda de água pela amostra com pH11 pode ser explicada pela característica dela possuir maior hidratação na superfície devido a adsorção de grupos OH^- , providos da base NH_4OH , durante o procedimento do aumento de pH da suspensão coloidal.

A segunda perda de massa acentuada ocorre entre 325°C e 400°C para a amostra com pH4. Esta segunda perda de massa, pode estar relacionada a decomposição de íons NO_3^- e condensação de grupos Sn-OH na superfície do material (ZHANG, GAO, 2004). Uma vez que a amostra de pó com pH4, possui íons NO_3^- oriundos da adição de ácido HNO_3 durante o processo de diminuição do pH da suspensão coloidal de SnO_2 . E entre os intervalos de $200-500^\circ\text{C}$, também podem estar ocorrendo dessorção de espécies O^- e O_2^- da superfície do SnO_2 (LIU *et al.*, 2005).

A partir de 340°C , a amostra com pH4 começa a apresentar uma perda de massa maior em relação a amostra com pH11. Esta maior perda de massa da amostra com pH4, é coerente devido a decomposição de íons NO_3^- , presentes somente para esta amostra. A decomposição do NO_3^- é acompanhada da cristalização do SnO_2 em um processo exotérmico em 370°C no espectro de DTA (SHUPING *et al.*, 2008)

Para a amostra com pH11 a segunda perda de massa (menos perceptível) ocorre entre 250°C e 315°C e pode estar relacionada somente à condensação de grupos Sn-OH da superfície. Contudo, esta perda de massa muito pequena, não é acompanhada de um processo exotérmico no espectro de DTA, ao menos, não é muito perceptível. Não é observada nenhuma outra perda de massa mais acentuada para a amostra com pH7, assim a perda de massa da amostra é feita de modo contínuo sem quedas bruscas na curva de TG até 500°C .

Nos espectros de DTA, observa-se para as três amostras, picos exotérmicos referentes a possíveis cristalizações do SnO_2 . De acordo com Chepik *et al* (2001) ocorrem picos de cristalização do SnO_2 em 320°C , para um precursor de Sn II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), obtido via sol-gel. A cristalização de materiais é geralmente acompanhada de processos exotérmicos, uma vez que o material cristalino possui menor energia em relação ao material amorfo. Assim, quando ocorre a cristalização, há liberação de energia no sistema pelo material caracterizando um evento exotérmico. Olhando o detalhe da figura 31, o espectro de DTA indica apenas um pico exotérmico bem definido com um máximo em 375°C , para a amostra com pH4. A amostra com pH7 apresenta um pequeno “ombro” exotérmico em 375°C e um pico exotérmico alargado em 514°C . Já a amostra com pH11 apresenta uma “fusão” entre um pequeno ombro exotérmico em 375°C e um pico exotérmico alargado em 496°C , formando um pico exotérmico bem alargado entre esses intervalos de temperatura. Dessa forma, o primeiro “pico” exotérmico em 375°C , para as amostras com pH7 e 11, pode estar relacionado a condensação do Sn-OH na superfície do material, enquanto que o segundo pico, o mais evidente, estaria relacionado com a cristalização do SnO_2 . Assim, os eventos estariam ocorrendo em temperaturas diferentes. Já para a amostra com pH4, os dois eventos estariam ocorrendo na mesma temperatura. Em 375°C , estariam ocorrendo dois ou mais eventos para a amostra com pH4, de acordo com o espectro de DTA: a decomposição do NO_3^- com perda de massa, condensação de grupos -OH e a cristalização do SnO_2 .

A eliminação do NO_3^- estaria alterando a temperatura de cristalização do SnO_2 para uma temperatura menor. A liberação de energia, no processo de decomposição do NO_3^- , estaria contribuindo para uma alta cristalinidade do SnO_2 , ou seja, a energia liberada no sistema pelo NO_3^- estaria sendo fornecida ao SnO_2 que por sua vez estaria recebendo energia necessária para a cristalização na mesma faixa de temperatura, contribuindo dessa forma, para a alta intensidade do pico exotérmico em 375°C .

Um aumento na cristalinidade de filmes finos de SnO_2 com a diminuição do pH é observada nos espectros de raios-X. O espectro de DTA indica um evento exotérmico em 375°C para a amostra de pó com pH ácido, este evento pode estar relacionado à cristalização do SnO_2 o que explicaria a maior cristalinidade para amostras de filmes com pHs ácidos.

A figura 32 apresenta medidas de TG/DTA para pós de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,03\%$ obtidos de suspensões coloidais com três pHs diferentes. Não foram realizadas medidas de Raman para amostras com pH4 e 6 pois não havia sido feito amostras de pós de SnO_2 dopados com 0,03% de Érbio para estes pHs. Desta forma, realizamos medidas de Raman nas amostras que dispúnhamos no momento.

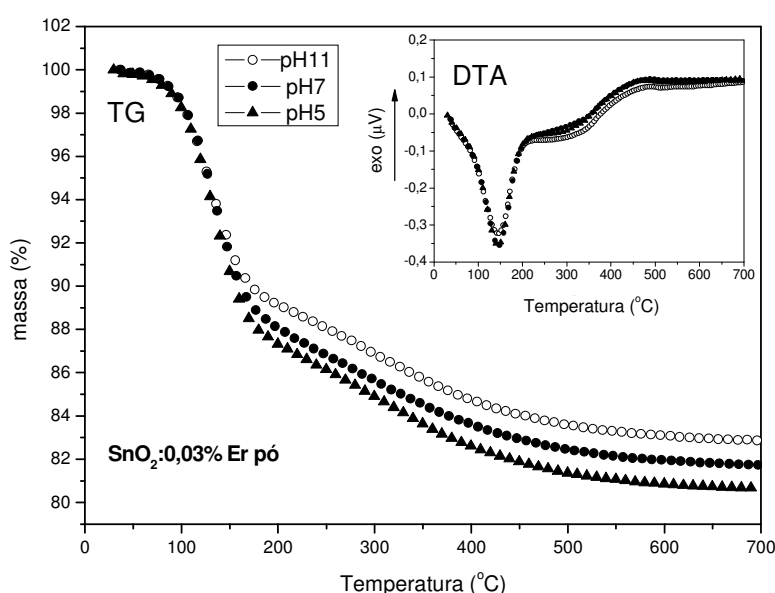


Figura 32. Curvas de TG para amostras de pó de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,03\%$ com pHs 5, 7 e 11. Detalhe: Curvas de DTA referentes as mesmas amostras.

O comportamento das curvas de TG dessas amostras dopadas com érbio é similar ao das amostras da figura 31, exceto para o espectro de DTA. O pó com maior perda de massa é aquele com pH5, em segundo lugar vem o pó com pH7 e por último o pó com pH11 de acordo com a figura 32. O espectro de DTA é igual para todos os pós, apresentando um pico exotérmico alargado entre 350°C e 500°C , que pode ser referente a cristalização do SnO_2 (CHEPIK *et al* 2001). O pó dopado com pH5 não apresentou o mesmo pico exotérmico do pó

não dopado com pH4. Dois fatores podem ter contribuído pra que essas duas amostras tivessem comportamento diferentes nos seus respectivos espectros de DTA. O primeiro estaria relacionado com a dopagem com érbio e o segundo relacionado ao intervalo de pH entre as amostras com pH 4 e 5.

6.5 Medidas de Raman em xerogéis de $\text{SnO}_2\text{:Er}2\%$ com diferentes pHs, onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional (neutro).

A seguir são apresentados resultados de espectroscopia Raman para amostras de SnO_2 dopadas com 2% de érbio obtidas de suspensões coloidais onde o pH foi alterado a partir do pH neutro. A figura 33 apresenta a evolução do espectro Raman para pastilhas (xerogéis prensados com pressão de $5000\text{Kg}/\text{cm}^2$) de $\text{SnO}_2\text{:Er}2\%$. Estas pastilhas foram obtidas a partir de pós que foram submetidos a tratamento térmico (T.T) em diferentes temperaturas.

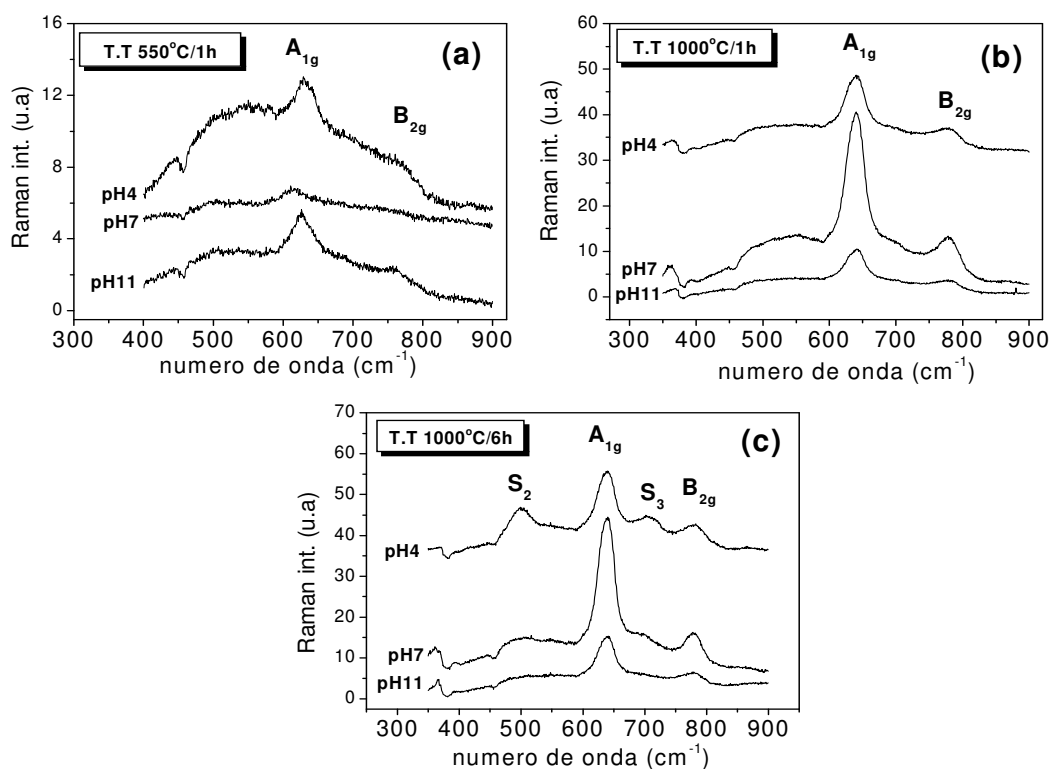


Figura 33. Evolução do espectro Raman em função do T.T para amostras de pastilha de $\text{SnO}_2\text{:Er}2\%$ obtidas com pHs 4, 7 e 11

Na figura 33(a), onde o pó foi tratado a 550°C por 1 hora, é possível observar somente um modo vibracional (A_{1g}) para as pastilhas com pH4 e 11, o qual não é tão nítido para a pastilha com pH7. Com o aumento da temperatura de T.T para 1000°C, também por 1 hora (fig. 33(b)), o modo vibracional se torna mais nítido para a amostra com pH7, além do aparecimento de mais um modo vibracional (B_{2g}). Na figura 33(c) (T.T = 1000°C/6h), é possível observar quatro modos vibracionais para a amostra com pH4. Sendo os modos A_{1g} e B_{2g} não-degenerados, onde os átomos de oxigênio vibram no plano perpendicular ao eixo c da cela unitária. Segundo Diéguez *et al.*, (2001), os modos vibracionais B_{1g} e E_g são difíceis de localizar devido a sua intensidade ser muito baixa comparada com os outros modos, por exemplo, a intensidade do modo B_{1g} é da ordem de $10^{-3} A_{1g}$.

As vibrações S_2 e S_3 estão relacionadas aos modos acústicos do material. Estes modos acústicos indicam uma quebra de simetria e imperfeições do material de acordo com Moraes *et al.*, (2008). Com base nesta informação, a pastilha com pH4 teria maiores números de imperfeições e quebra de simetria em relação a pastilha com pH7, pois as vibrações S_2 e S_3 são mais intensas na amostra com pH4. A amostra com pH11 não apresenta os modos S_2 e S_3 de maneira evidente e os modos A_{1g} e B_{2g} , relacionados a estrutura cassiterita, não são tão intensas quanto as amostras com pH7 e 4 respectivamente, conforme mostra a figura 33(c).

A tabela 2 a seguir mostra valores publicados de alguns modos vibracionais Raman para o SnO_2 , em conjunto com os valores experimentais obtidos.

Tabela 2. Valores de alguns modos vibracionais para a estrutura tetragonal do SnO₂

Modos vibracionais	E _g (cm ⁻¹)	A _{1g} (cm ⁻¹)	B _{2g} (cm ⁻¹)	S ₂ (cm ⁻¹)	S ₃ (cm ⁻¹)
Katihar <i>et al.</i> , 1971	476	638	782	---	---
Peercy <i>et al.</i> , 1973	475	634	776	---	---
Diéguez <i>et al.</i> , 2001	480	634	776	486	706
Morais <i>et al.</i> , 2008	---	640	780	510	700
Experimental fig. 33(c)	---	640 ±0,5	782 ±0,5	499 ±1	702 ±0,2

Os modos A_{1g} e B_{2g} são não-degenerados e vibram no plano perpendicular ao eixo c da cela unitária de SnO₂, o modo E_g é duplo degenerado que vibra na direção do eixo c da cela do SnO₂, estes modos são referentes aos modos de vibração do interior do cristal de SnO₂ enquanto os modos de vibração S₂ e S₃ são modos acústicos e estão relacionados as imperfeições da superfície do cristal. Observa-se que há variação do espectro Raman para as amostras com pHs que foram alteradas a partir do pH neutro. As ligações cruzadas (Sn-O-Sn) entre as partículas coloidais presentes na amostra com pH4 podem estar contribuindo para o aparecimento, mais evidente, dos modos vibracionais S₂ e S₃. Para a amostra com pH11, onde a probabilidade de ligações cruzadas ocorrerem são bem menores, devido a repulsão entre as partículas, as intensidades dos modos vibracionais S₂ e S₃ são quase imperceptíveis.

6.6 Medidas de Fotoluminescência no infravermelho em xerogéis de SnO₂:Er2% com diferentes pHs, onde o pH foi alterado em relação ao pH convencional (neutro).

Na figura 34, a seguir, são apresentados resultados de fotoluminescência (FL) para xerogéis de SnO₂ dopados com 2% de érbio e com pH que foi alterado a partir do pH neutro. Esses xerogéis foram prensados para o formato de pastilhas, usando uma pressão de 5000Kgf/cm². As amostras foram excitadas com a alinha 488nm de um laser de Ar⁺, com potência de 100mW. Uma das amostras sofreu tratamento térmico de 1000°C por 1 hora e a

outra amostra sofreu um tratamento de 1000°C por 6 horas. Foram feitas medidas de FL em temperatura ambiente e a baixa temperatura para ambas as amostras. Do lado esquerdo da figura 34 encontram-se as medidas realizadas em temperatura ambiente e a direita da figura as medidas realizadas a baixa temperatura (T=9K).

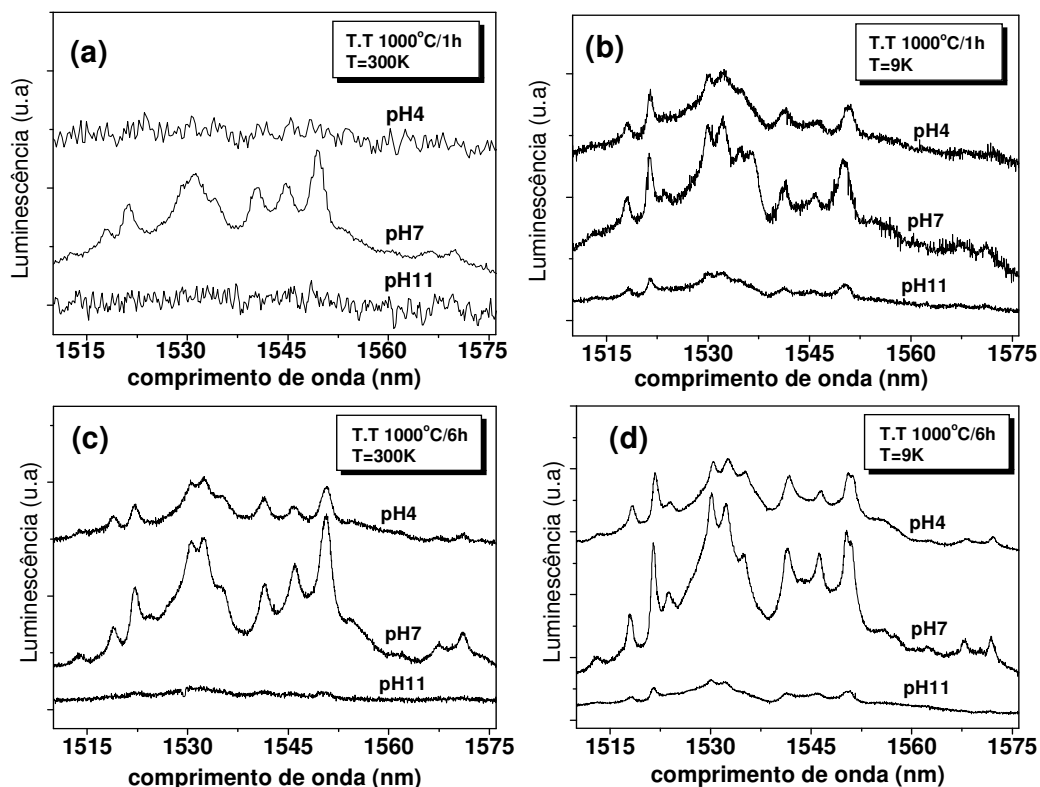


Figura 34. Evolução dos espectros de fotoluminescência em função do T.T para pastilhas de SnO₂:Er obtidas com pHs 4, 7 e 11. Do lado esquerdo (a e c) estão as medidas em temperatura ambiente e a direita (b e d) medidas realizadas a baixa temperatura (9K). Fonte de excitação: laser de Ar⁺ com linha de 488nm e potência de 100mV.

A figura 34(a) apresenta FL em temperatura ambiente (300K) para amostras com tratamento térmico de 1000°C por uma hora. Nesta figura, é possível observar os picos referentes à transição do nível excitado $^4I_{13/2}$ para o nível fundamental $^4I_{15/2}$ (esta transição pode ser vista na figura 9 e a separação em linhas será vista em detalhe na sequência do texto) somente para a amostra com pH7, enquanto que as amostras com pH4 e 11 não apresentam nenhum sinal de emissão, somente ruídos. Para medidas de FL a baixa temperatura (T=9K)

(fig. 34(b)), é possível observar os picos relacionados às transições $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para as três amostras, contudo a emissão não é tão nítida para a amostra com pH11 como para as amostras com pHs 4 e 7. O aumento na intensidade da emissão das amostras com a diminuição da temperatura é devido a diminuição da vibração da rede de SnO_2 , diminuindo a emissão de fônons.

Para amostras de $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$ submetidas a um tratamento térmico por um período maior ($1000^\circ\text{C}/6\text{h}$, figura 34(c)) a emissão das amostras são mais definidas, mesmo a temperatura ambiente. A emissão da amostra com pH4 já fica mais evidente, já para a amostra com pH11 a emissão ainda não é muito nítida. O aumento nas intensidades de emissão das amostras pelo aumento da temperatura de tratamento térmico é devido ao aumento da cristalinidade das mesmas. Com o aumento da cristalinidade da amostra, os sítios onde se encontra o íon Er^{3+} encontram-se mais organizados, aumentando assim a intensidade de emissão da amostra. Já para medidas realizadas a baixa temperatura ($T=9\text{K}$) (figura 34(d)) a amostra com pH11 começa a apresentar uma emissão fraca quando comparada com as amostras com pHs 4 e 7.

Pode-se observar através da figura 34(d) que a amostra com pH7 apresenta um espectro de emissão mais intenso e definido em relação as amostras com pHs 4 e 11. Todos os picos observados no espectro de FL das amostras são referentes a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Há o desdobramento dos níveis de energia 4I_J em $J+1/2$ novos níveis bem definidos, este desdobramento é ocasionado pelo campo elétrico fraco (E) produzido pela matriz sólida de SnO_2 sobre os elétrons opticamente ativos (4f) dos átomos de érbio (efeito Stark) (MAÂLEJ *et al.*, 2007). Desta forma, entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ existem vários outros níveis mais finos e bem definidos que origina o espectro de emissão com vários picos como pode ser observado. O nível $^4I_{13/2}$ é desdobrado em 7 níveis e o nível $^4I_{15/2}$ é desdobrado em 8 níveis, portanto entre estes níveis Stark existe a possibilidade de 56 transições (AUZEL, 2008).

Na figura 34(d), medida a baixa temperatura ($T=9K$), é possível observar picos de emissão de menor intensidade em 1513nm, depois com maiores intensidades em 1518, 1522, 1524, 1530, 1532, 1535, 1542, 1546, 1550, 1568 e 1572nm para as amostras de pH4 e 7. Para a amostra com pH11 não são observados todos os picos de emissão como são observados para as amostras com pHs 4 e 7.

Para medidas de luminescência à temperatura ambiente, figura 34(b), a amostra com pH7 apresentou um pico máximo de emissão em 1550nm e a amostra com pH4 apresenta um pico máximo de emissão em 1532nm, posições bem diferentes. Já para as medidas realizadas a baixa temperatura o pico máximo de emissão ocorre em aproximadamente 1530nm para ambas as amostras. A amostra com pH11 apresenta um espectro de emissão pouco definido, contudo sua máxima emissão ocorre também em torno de 1530nm.

A figura 35 apresenta em detalhe todos os picos referentes às transições do íon Er^{3+} observada para o espectro de FL da amostra de pó analisada de $SnO_2:Er2\%$ com pH7 submetida a um T.T de 1000/6h. A medida foi realizada a 9K. Em seguida, o diagrama da figura 35 apresenta as componentes Stark entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ referentes às transições observadas.

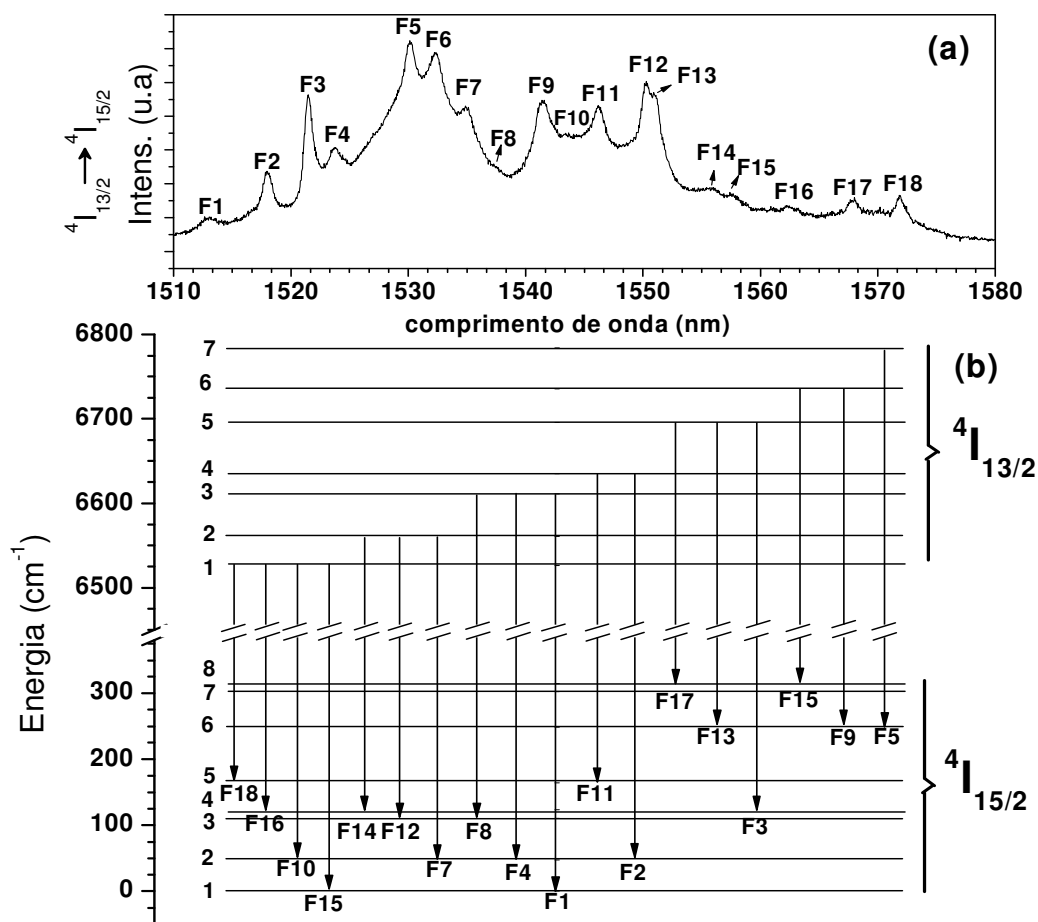


Figura 35. (a) Espectro de emissão em $T=9\text{K}$ para amostra de xerogel de $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$ com pH7 excitada com laser de Ar^+ ajustado em 488nm. (b) Diagrama com as componentes Stark entre os níveis $4I_{13/2}$ e $4I_{15/2}$ para as transições fluorescentes observadas.

Na tabela 3 são apresentados os comprimentos de ondas (nm) referentes às transições entre as componentes Stark.

Tabela 3. Transições no infravermelho para a amostra de pó de SnO₂:Er2% com pH7.

Componentes Stark	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (nm)	pico	Componentes Stark	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (nm)	Pico
3-1	1512,6 $\pm$ 0,2	F1	1-2	1543,4 $\pm$ 0,1	F10
4-2	1518,0 $\pm$ 0,1	F2	4-5	1546,2 $\pm$ 0,1	F11
5-4	1521,5 $\pm$ 0,1	F3	2-3	1550,3 $\pm$ 0,1	F12
3-2	1523,7 $\pm$ 0,1	F4	5-6	1551,0 $\pm$ 0,1	F13
7-6	1530,1 $\pm$ 0,2	F5	2-4	1555,0 $\pm$ 0,1	F14
1-1	1532,2 $\pm$ 0,1	F6	6-8	1557,4 $\pm$ 0,1	F15
2-2	1534,8 $\pm$ 0,2	F7	1-4	1562,2 $\pm$ 0,2	F16
3-3	1541,4 $\pm$ 0,2	F8	5-8	1568,0 $\pm$ 0,1	F17
6-6	1541,4 $\pm$ 0,2	F9	1-5	1571,8 $\pm$ 0,1	F18

Os espectros de FL apresentam um certo alargamento quando comparados entre si. O espectro da amostra com pH11 apresenta variação considerável (para alguns picos) na largura dos picos em relação a amostra com pH4, que por sua vez apresenta uma pequena variação no alargamento do pico em relação a amostra com pH7. Este alargamento é devido a superposição dos picos Stark das transições entre os níveis $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (AUZEL, 2008; CALERO, 2000). Alguns picos Stark apresentam um alargamento não homogêneo devido a variação do campo elétrico nos diferentes sítios que podem ser ocupados pelos íons Er³⁺ na rede de SnO₂ e no contorno de grão (CALERO, 2000; MORAIS *et al.*, 2002), já que o limite de solubilidade da matriz foi ultrapassado (~0,05% at) de acordo com analogias feitas com o terra-rara európio (Eu) (MORAIS, 2008; MATSUOKA *et al.*, 1983). Quando a vizinhança do íon Er³⁺ muda de um sítio para outro, também muda o campo elétrico que o rodeia, devido à variação randômica de vizinhos, característico de materiais com cristalitos nanoscópicos, gerando pequenas variações nas posições dos níveis Stark. A tabela 4 a seguir apresenta o alargamento a meia altura de alguns picos do espectro de emissão para as amostras com pHs

4,7 e 11 da figura 34(d). Os alargamentos das curvas foram obtidos através da deconvolução gaussiana do espectro de emissão.

Tabela 4. Largura a meia altura (w) de alguns picos de emissão para as amostras de SnO₂:Er2% da figura 34(d).

pico	pH11 w(nm)	pH7 w(nm)	pH4 w(nm)
F3	0,85 ± 0,03	0,64 ± 0,02	0,71 ± 0,02
F4	7,82 ± 0,95	3,56 ± 0,32	2,93 ± 0,22
F5	3,66 ± 0,27	4,30 ± 0,21	4,32 ± 0,16
F6	0,97 ± 0,08	0,82 ± 0,06	0,82 ± 0,07
F7	4,67 ± 0,54	3,50 ± 0,20	3,79 ± 0,14
F8	1,91 ± 0,08	2,33 ± 0,06	1,99 ± 0,05
F9	5,08 ± 0,29	3,93 ± 0,14	4,74 ± 0,23
F10	1,92 ± 0,08	1,97 ± 0,04	1,70 ± 0,03

Através dos resultados de caracterização elétrica e estrutural em filmes finos de SnO₂ com pH que foi alterado a partir do pH neutro, foi possível verificar que a alteração do pH das suspensões coloidais de SnO₂ origina filmes com cristalinidades diferentes e altera o nível de energia do defeito com energia mais profunda do material. Desta forma o íon Er³⁺ pode ocupar sítios distintos na rede de SnO₂, sendo estes sítios com maior ou menor organização estrutural e com campo elétrico local modificado ocasionado pelo efeito do pH. De modo geral a alteração do pH das amostras modifica sua emissão, independente de ser uma variação de pH caráter ácido ou básico.

Fazendo uma relação com as medidas de espectroscopia Raman com as medidas de fotoluminescência, podemos observar que a integral da área do pico mais intenso do espectro Raman, referente ao modo vibracional A_{1g}, é de certa maneira, equivalente a intensidade de emissão da amostra em questão. A figura 36, abaixo, apresenta a área do pico A_{1g} em função do pH da amostra de SnO₂:Er2%.

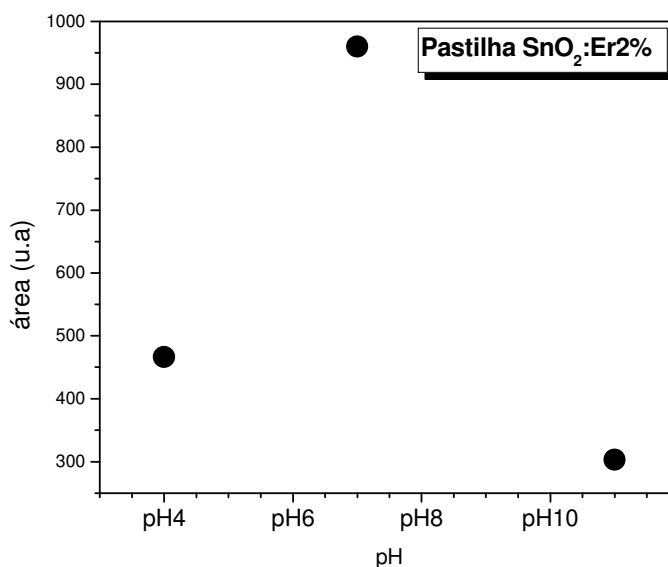


Figura 36. Integral das áreas referentes ao pico A_{1g} Raman para pastilhas de $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$ com pHs 4, 7 e 11. Áreas obtidas através da deconvolução gaussiana dos picos. O desvio padrão médio destas medidas é da ordem de ± 7 .

A amostra com pH7 apresenta o pico A_{1g} com maior área no espectro Raman (figura 36) e no espectro de FL também apresenta emissão mais intensa, em relação as outras amostras, como pode ser visto na figura 34. Em seguida, aparece a amostra com pH4 ocupando a segunda posição e por último a amostra com pH11. A amostra com pH11 possui a menor área do pico A_{1g} do espectro Raman e possui também a menor intensidade de emissão no seu espectro. Desta forma, quanto maior a área do pico A_{1g} do espectro Raman para uma amostra dopada com érbio, mais definida poderá ser sua emissão nas medidas de FL. O modo A_{1g} é referente à vibração dos átomos de oxigênio perpendicular ao eixo c, da cela unitária de SnO_2 (figura 1). O plano (110) da estrutura do SnO_2 é paralelo ao eixo c, dessa forma a modo A_{1g} também vibra perpendicularmente em relação ao plano (110) predominante (termodinamicamente mais estável) em SnO_2 . Assim, poderíamos relacionar o valor da área do pico A_{1g} com as quantidades de planos cristalográficos (110) da amostra de SnO_2 . Quanto maior a área do pico A_{1g} , maior a quantidade de planos (110), o que seria um indicio de que a estrutura da amostra se apresenta no estado mais estável de energia e desta forma estaria contribuindo para a emissão mais intensa da amostra com pH7. Para verificarmos se esta

hipótese é provável, seria necessário realizar uma análise estrutural por difração de raios-X dessas mesmas amostras, o que não foi possível devido a problemas técnicos recentes com o equipamento de raios-X.

De maneira geral, pode-se esperar a existência de um pH intermediário entre 4 e 11 onde a amostra pode apresentar um espectro emissão com maior definição possível. De acordo com estas medidas de luminescência, o pH que produz esta suposta melhora da eficiência na emissão da amostra se encontra próximo do pH7. Como foi visto no início da seção 3, a interação atrativa entre as partículas coloidais de SnO_2 é cada vez maior com a diminuição gradativa do pH o que acaba por originar as ligações cruzadas entre elas (HIRATSUKA *et al.*, 1992). O grau de ligações cruzadas entre as partículas coloidais, que levou ao aumento da cristalinidade e condutividade dos filmes produzidos, foi de uma suspensão coloidal com pH intermediário entre 4 e 7. Partindo destes resultados, é possível concluir que o grau “ideal” de ligações cruzadas entre as partículas para maior emissão das amostras dopadas com érbio esteja entre os pH4 e 7. Os resultados de FL apresentados neste trabalho, são para amostras dopadas com érbio obtidas de suspensões coloidais de SnO_2 com pHs 4, 7 e 11. Em trabalhos futuros realizaremos medidas de FL em amostras de SnO_2 dopadas com érbio obtidas de suspensões coloidais com intervalos menores de pHs (Ex: pH4, 5, 6, 7...). Assim poderemos verificar a existência de um pH “ideal” entre 4 e 7 para a luminescência destas amostras.

6.6.1 Medidas de Fotoluminescência na região do visível em filme e xerogéis de SnO_2 dopados com érbio obtidos de suspensões coloidais com pHs convencionais (neutro).

A figura 37 apresenta um espectro de (FL) para um filme fino de SnO_2 dopado com 4% de érbio num intervalo de 500nm a 1000nm. A figura 37 também apresenta espectros

de fotoluminescência (FL) para duas amostras de xerogéis na forma de pastilhas de SnO_2 , sendo uma dopada com 2% de érbio com tratamento térmico de 1000 °C por 6h e a outra, utilizada como referência, dopada com 0,1% de itérbio (Yb) com tratamento térmico de 550 °C por 1h.

As amostras de xerogéis na forma de pastilha foram excitadas com o laser de Kr^+ ajustado em 482nm e o filme excitado com laser de Kr^+ ajustado em uma modalidade de multilinhas ultravioleta (337,5nm, 350,7nm e 356,4nm), com linha principal em 350,7nm. A pastilha dopada com itérbio foi produzida da mesma forma que a pastilha dopada com érbio e também foi submetida as medidas de fotoluminescência no intuito de verificar se a emissão observada para a pastilha e filme dopado com érbio são correspondentes aos íons Er^{3+} ou a matriz. Como podemos observar na figura 37, as emissões, tanto da pastilha como a do filme dopado com érbio, são referentes ao íon Er^{3+} , pois a pastilha dopada com itérbio não teve emissão na mesma região da pastilha e do filme dopado com érbio (~530nm) comprovando que a emissão observada é referente ao íon Er^{3+} .

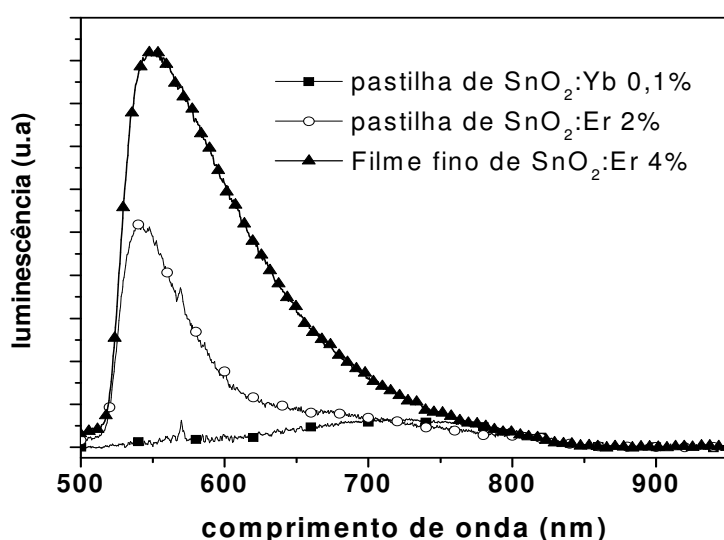


Figura 37. Espectro de fotoluminescência de filme fino de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$ e pastilhas com 2% de érbio e 0,1% de itérbio (%mol).

A emissão mais intensa do filme, em relação a pastilha, pode ser atribuída a transferência de energia da matriz para os íons de Er^{3+} (MORAIS, 2008), já que a excitação em 350nm é referente ao *gap* de energia do material. Na pastilha excitada a 482nm, o processo de transferência de energia da matriz para os íons de Er^{3+} não ocorre originando um espectro de menor intensidade.

Outra característica importante a ser observada é o formato das curvas. As duas curvas (para as duas amostras dopadas com érbio fig. 37) são alargadas. Na figura 38, abaixo, são apresentados os espectros de emissão para uma amostra de cristal de niobato de lítio dopado com érbio ($\text{LiNbO}_3:\text{Er}$) excitada a 482nm e para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$, excitado com o multilinhas ultra-violeta, para comparação.

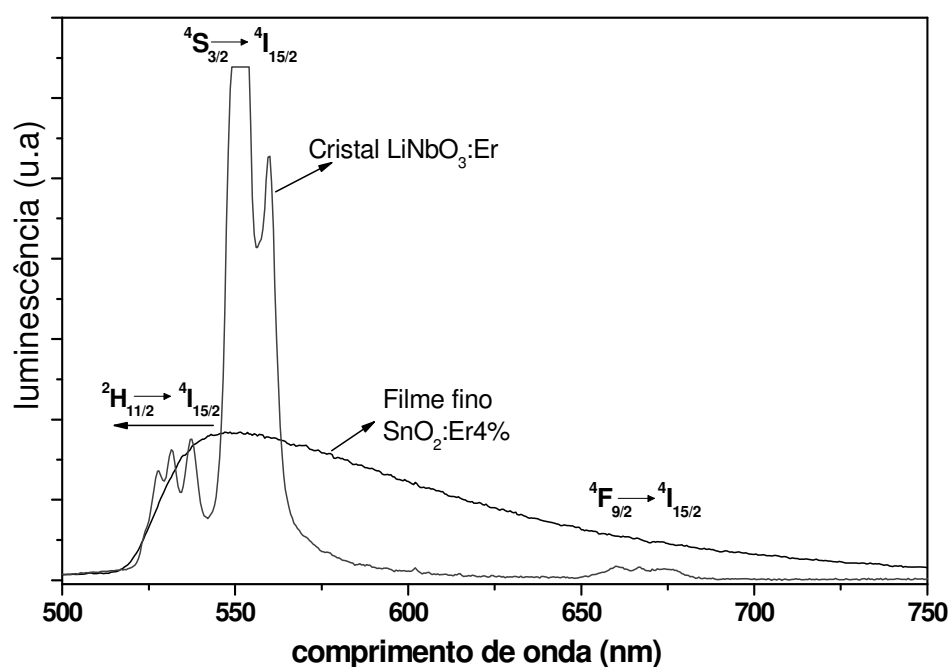


Figura 38. Espectro de fotoluminescência de filme fino de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$ e um cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.

A amostra de cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ foi usada na otimização do sistema de FL. Podemos observar (para a amostra de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$) os picos de emissão na região de

aproximadamente 518nm a 537nm referentes as transições entre os níveis $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (verde). Depois vem os picos de emissão entre a região de 544nm e 565nm referentes as transições entre os níveis $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (verde). Por último aparecem pequenos picos de emissão entre as regiões de 650nm e 680nm referentes as transições entre os níveis $^2F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (vermelho) (ZHANG *et al.*, 2004). No caso da amostra de filme (SnO₂:Er4%) seu espectro de emissão é bem alargado, com predomínio na região de emissão verde. Este alargamento é devido a superposição dos níveis Stark referentes às transições entre os níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ para o nível fundamental $^4I_{15/2}$. Esta superposição dos níveis é provocada pela variação do campo elétrico nos diferentes sítios que podem ser ocupados pelo íon Er³⁺ principalmente para aqueles situados fora da rede da matriz de SnO₂ (substitucional ao íon Sn⁴⁺), ou seja, nas proximidades do contorno de grão, onde a vizinhança contém um alto grau de desorganização. Esta vizinhança randômica (desorganizada) é causada por vacâncias de oxigênio, átomos intersticiais de estanho e do contorno de grão, já que estamos tratando de grãos com dimensões nanoscópicas, na escala entre 3nm a 6nm (RAVARO *et al.*, 2007). O excesso de íon Er³⁺, devido a alta concentração do dopante, é localizado no contorno de grão, local de baixa simetria. Para o íon Er³⁺ localizado na matriz de SnO₂, substitucional aos átomos de estanho, local com alta simetria, são relatadas emissões com linhas espectrais bem definidas e não alargadas para a região de 1540nm conforme apresentado na seção 6.6 e também em outros trabalhos (MORAIS *et al.*, 2002). Como a quantidade de íons Er³⁺ localizados no contorno de grão (local de baixa simetria), é maior em relação aos íons que estão inseridos na matriz (local de alta simetria) os íons Er³⁺ que contribuem mais para a emissão do espectro observado, são referentes aqueles localizados no contorno de grão, onde existe um alto grau de desorganização que por sua vez altera a posição dos níveis Stark originando um espectro de emissão bem alargado.

Por outro lado, esperava-se que o espectro de emissão na região do infravermelho (1500nm) tivesse comportamento semelhante ao espectro de emissão na região do visível (530nm), para a amostra de pastilha dopada com 2% de érbio, ou seja, uma banda larga, o que acabou não ocorrendo. Não saberíamos identificar no momento se esta diferença de comportamento óptico foi provocada pelo laser de excitação, pela amostra ou pelo procedimento de medida uma vez que as medidas de FL na região do visível foram realizadas em outro sistema de fotoluminescência (conforme descrito na seção (5.5)). Medidas de FL na região do visível e na região do infravermelho realizadas num mesmo sistema de fotoluminescência deverão nos indicar se esta diferença de comportamento óptico é ocasionada pela própria amostra ou se é simplesmente uma questão de procedimento de medida ou da fonte de excitação da amostra.

A figura 39 apresenta o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} . Quando excitados com laser ajustado em 350nm e 482nm.

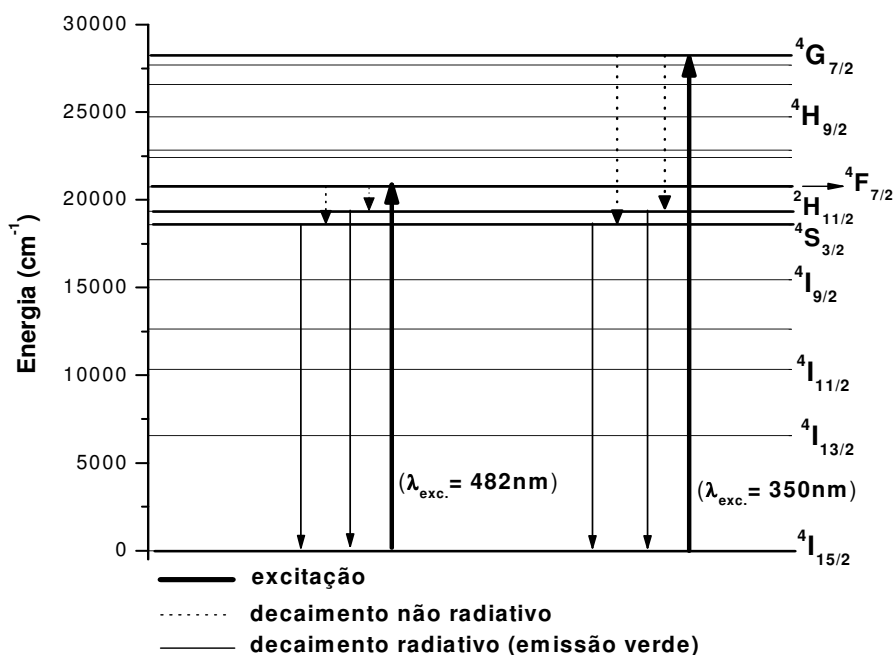


Figura 39. Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} .

A excitação direta dos íons Er^{3+} pode ser obtida por distintos processos, como por exemplo, irradiação direta de um laser (linha cheia grossa) na figura 39. Os processos não radiativos são mostrados por uma linha tracejada e os radiativos por uma linha cheia fina. Na excitação com laser em 350nm, o íon Er^{3+} é excitado do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) até ao estado excitado de maior energia ($^4\text{G}_{7/2}$), depois ocorrem dois processos de decaimento não radiativo. O primeiro do nível $^4\text{G}_{7/2}$ até o nível $^2\text{H}_{11/2}$, e o segundo decai do nível $^4\text{G}_{7/2}$ até o nível $^4\text{S}_{9/2}$, em seguida, ambos decaem radiativamente para o nível fundamental $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (verde). Na excitação da amostra com laser em 482nm ocorrem os mesmos processos, a única diferença é que o íon Er^{3+} é excitado para um nível de menor energia ($^4\text{F}_{7/2}$).

O resultado de fotoluminescência obtido para o filme fino neste trabalho é bastante animador para o nosso grupo devido à dificuldade de se obter o sinal neste tipo de amostra. Uma possível próxima etapa será realizar medidas de fotoluminescência em filmes finos de SnO_2 dopados com érbio com pHs modificados e também na região do infravermelho, que tem alto interesse para a utilização em dispositivos.

Também obtivemos informações sobre a incorporação do íon Er^{3+} na matriz de SnO_2 através de medidas de absorção óptica em cristais de SnO_2 dopado com érbio. A figura 40 apresenta o espectro de transmissão óptica entre 300nm a 900nm para três cristais de SnO_2 , com concentração do dopante érbio de 0,4%, 4% e não dopado.

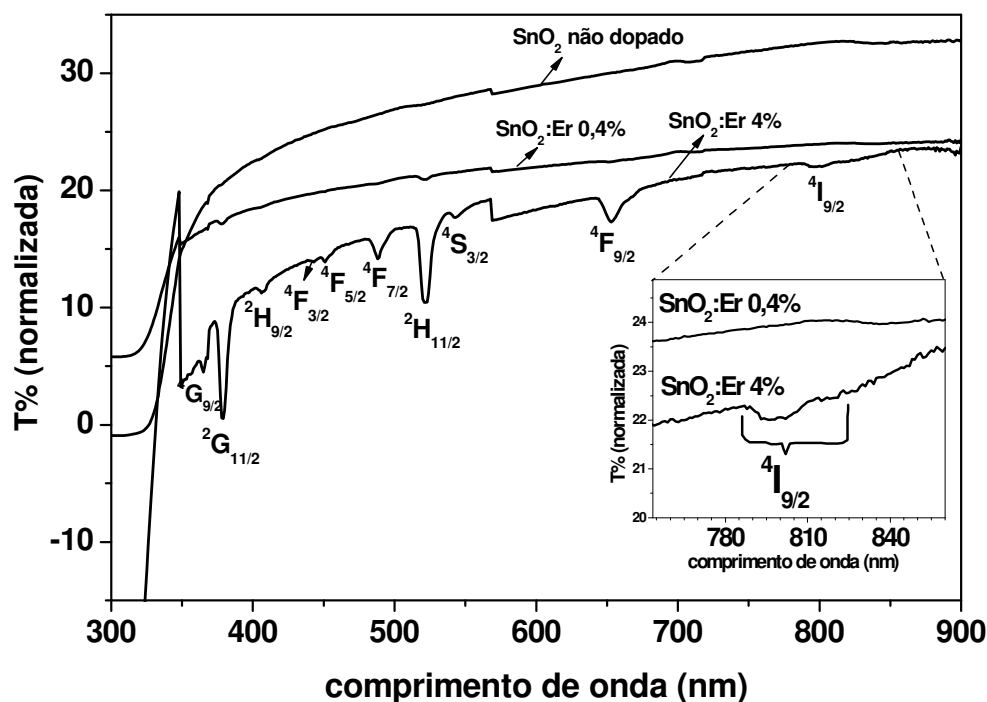


Figura 40. Medidas de transmitância óptica no ultravioleta-visível para cristais de $\text{SnO}_2:\text{Er}X\%$ ($X=0$ a 4). Detalhe: região do espectro entre 750nm e 860nm com aumento.

Podemos identificar nitidamente os picos de absorção óptica referente às transições do íon Er^{3+} para o cristal de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$ do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para os níveis de maior energia $^2\text{G}_{9/2}$, $^2\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{9/2}$. O detalhe da figura 40 apresenta 5 picos de absorção óptica do íon Er^{3+} muito próximos originando uma banda larga referente a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$.

Para o cristal com menor concentração de érbio ($\text{SnO}_2:\text{Er}0,4\%$) esses picos de absorção óptica são menos intensos e para o cristal não dopado já não são identificados, como o esperado. Na região do ultravioleta, já em torno de 350nm (próximo ao *bandgap* do SnO_2), a absorção óptica intensa é devido à matriz SnO_2 que absorve nesta região. A figura 41, abaixo apresenta as transições entre os níveis de energia do íon Er^{3+} para a amostra de SnO_2 dopada com 4% de érbio, obtidos da figura 40.

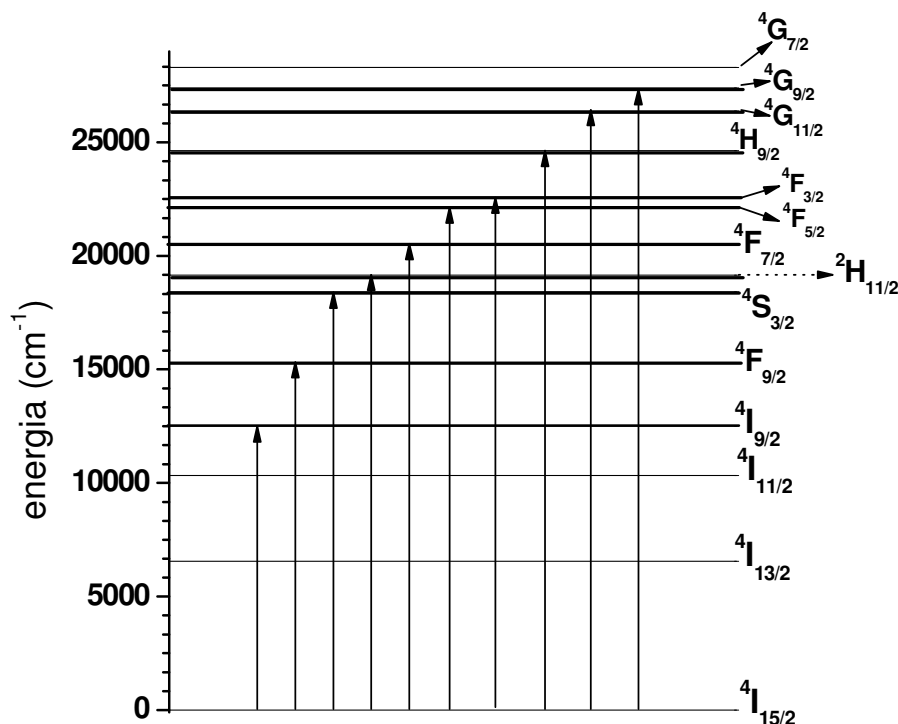


Figura 41. Transições entre os níveis de energia do íon Er^{3+} obtidos para a amostra de cristal de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$.

São observadas 10 transições eletrônicas (absorções ópticas) do nível fundamental para diferentes níveis energéticos, conforme apresenta o diagrama da figura 40. A tabela 5 apresenta picos de absorção óptica do cristal de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$ referentes ao espectro de absorção óptica da figura 40 e picos de absorção óptica de pó de Er_2O_3 obtido de outro trabalho (ZHANG *et al.*, 2004) para comparação.

Tabela 5. Transições entre níveis de energia do íon Er^{3+} com os valores dos picos de absorção óptica (nm) correspondentes para a amostra de cristal de $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$ e de pó de Er_2O_3 extraído de outro trabalho (*ZHANG *et al.*, 2004).

Transições	$\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$ abs. (nm)	* Er_2O_3 abs. (nm)	Transições	$\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$ abs. (nm)	* Er_2O_3 abs. (nm)
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$	$365,0 \pm 0,3$	----	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	$542,6 \pm 0,3$	538,7
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	$379,1 \pm 0,2$	----	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	$653,0 \pm 0,2$	655,0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{H}_{9/2}$	$406,4 \pm 0,4$	409,4	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	$799,2 \pm 0,2$	794,0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	$443,0 \pm 0,2$	----	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	$801,7 \pm 0,3$	800,0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$	$451,2 \pm 0,4$	453,4	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	$806,9 \pm 0,2$	805,0
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$	$488,4 \pm 0,2$	491,8	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	$815,0 \pm 0,2$	814,5
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	$522,0 \pm 0,3$	522,8	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	$824,3 \pm 0,2$	824,0

De acordo com a tabela 5 é possível identificar 14 picos de absorção óptica do íon Er^{3+} na matriz de SnO_2 , sendo 9 picos de absorção óptica referentes as transições do nível fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para os outros níveis de maior energia e mais 5 picos de absorção óptica referentes às transições do nível fundamental para o quarto nível de maior energia ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$). É possível observar também que o comportamento óptico dos íons Er^{3+} na matriz de SnO_2 é um pouco diferente em relação ao íon em seu estado óxido (Er_2O_3), apresentando picos de absorção óptica com pequenos intervalos entre si.

6.6.2 Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X (XPS)

Medidas de XPS em amostras de SnO_2 dopadas com érbio também foram realizadas durante a elaboração deste trabalho. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). Como primeiro objetivo nas medidas, tentamos obter o sinal de Er^{3+} no intervalo de 0 a 1600eV (varredura exploratória de 1eV entre pontos). Infelizmente não foi possível localizar o elemento Er no espectro mesmo realizando várias medidas com maior resolução entre pontos 0,1eV e mudando a energia do feixe de elétrons incidentes de 1800eV para 1900eV. Foi possível detectar os elementos Sn, O, Na, Mg, Ca, Cl, Si e C, além das linhas Auger do Sn, O e do Na para amostras de filmes dopadas com érbio.

Existem duas regiões bem separadas no espectro de XPS onde o elemento Er pode ser identificado. A primeira região (de maior energia) é em torno de 1800eV e a outra região de identificação do érbio (de menor energia) fica próxima de 200eV. Não tivemos sucesso na identificação do elemento Er em nenhuma dessas duas regiões. Mesmo a literatura relata ser muito difícil a identificação do érbio, apresentando um espectro de XPS do érbio muito

ruidoso na região de baixa energia (200eV). Contudo, este primeiro contato com a técnica de XPS foi de grande valia para a nossa familiarização e de acordo com o prof. Abner de Siervo (Professor da Unicamp que nos auxiliou nas medidas de XPS), uma estratégia para podermos identificar o elemento Er na região de baixa energia, seria realizar estas medidas de XPS com uma linha de radiação de menor energia do Sincrotron, onde ele trabalha atualmente. Desta forma a seção de choque entre a radiação incidente e a nuvem eletrônica do átomo de érbio seria maior, aumentando assim a eficiência na emissão do íon.

Pela técnica de XPS também podemos investigar a influência do pH nas amostras de SnO_2 dopadas e não dopadas com érbio. Um pequeno deslocamento que foi observado entre os picos 1s do oxigênio e 3d do estanho é uma indicação que a variação do pH pode estar distorcendo o orbital eletrônico do átomo emissor devido a modificação de sua vizinhanças. Isso poderia ser verificado em medidas de XPS em alta resolução. Como um primeiro teste, estas medidas de XPS realizadas no LNLS nos ajudaram a nortear um caminho de exploração do material por está técnica, como por exemplo, as regiões específicas do espectro onde poderemos observar a distorção do orbital atômico do átomo emissor. Esperamos que medidas de alta resolução, referentes ao efeito do dopante érbio e do efeito do pH da amostra possam ser feitos em trabalhos futuros.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho mostramos vários resultados que estão relacionados ao efeito da variação do pH das suspensões coloidais de SnO_2 nas propriedades finais das amostras. Medidas de viscosidade em função da alteração do pH de suspensões coloidais de SnO_2 mostraram alta viscosidade da suspensão adquirida com a diminuição do pH. O aumento da viscosidade é um indício de maior interação atrativa entre as partículas coloidais de SnO_2 .

Os resultados das medidas de resistividade elétrica em filmes, à baixa pressão (10^{-5} torr), mostraram uma seqüência entre a diminuição da resistividade com a diminuição do pH do filme, além de apresentarem um comportamento elétrico perfeitamente ôhmico. Nas medidas de R_{xT} em filmes, verificou-se que a diminuição do pH dos filmes levou à obtenção de energias de ativação menores para o defeito de nível mais profundo de energia. Num pH mais baixo o nível do defeito está sendo ionizado mais facilmente, levando a uma resistividade mais baixa com a diminuição do pH.

A difração de raios-X para os filmes indicou maior cristalinidade para os filmes obtidos com pH decrescentes, pelo menos até um pH limite. As análises térmicas de TG e DTA em pós com diferentes pHs mostrou que a amostra de pó com pH4 apresenta um pico exotérmico em aproximadamente 375°C no espectro de DTA com perda de massa brusca, observada no espectro de TG. Esta perda de massa acompanhada de um evento exotérmico pode estar relacionada a decomposição do íon NO_3^- com conseqüente cristalização do material, não observada para as amostras de pós com pH7 e 11. Isso explicaria a alta cristalinidade dos filmes obtidos com pHs ácidos.

Para as medidas de Raman em amostras de pastilha de $\text{SnO}_2\text{:Er2\%}$ com pH que foi alterado a partir do pH neutro, verificou-se que a amostra com pH4 apresentou os modos acústicos S_2 e S_3 mais intensos em relação as outras amostras, que estão relacionados as imperfeições e ordem de curto alcance da rede cristalina de SnO_2 . O surgimento destes modos

vibracionais (S_2 e S_3) para a amostra com pH4 é uma boa indicação que a estrutura local onde situam-se os átomos de estanho foi alterada pela diminuição do pH.

Medidas de fotoluminescência no infravermelho em pastilhas de $\text{SnO}_2\text{:Er2\%}$ com pH que foi alterado a partir do pH neutro, indicaram que há um pH intermediário entre 4 e 7 onde a emissão referente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ pode ser mais intensa. Desta forma, o pH altera o espectro de emissão das amostras com alargamento (maior para amostra com pH11) entre os picos de emissão, ocasionado pela sobreposição dos níveis Stark devido ao pH da suspensão de partida. Para medidas de fotoluminescência na região do visível para filme, foi possível observar uma emissão alargada com pico em torno de 530nm com superposição das transições $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. O alargamento do espectro de emissão é devido a maior contribuição de íons Er^{3+} localizado no contorno de grão, onde existe baixa simetria.

Medidas de absorção óptica no infravermelho em pós de SnO_2 (obtidos de suspensões coloidais onde o pH foi modificado em relação ao pH neutro) dopado com érbio poderão ser realizadas futuramente para obtermos mais informações sobre as ligações cruzadas nestas amostras.

De modo geral, verificamos neste trabalho que a diminuição do pH de amostras de filmes finos de SnO_2 aumentam sua condutividade elétrica devido a alteração do nível mais profundo de energia além de aumentar sua cristalinidade. O pH também afeta a emissão de amostras dopadas com érbio, sendo o pH entre 4 e 7 o mais adequado para o aumento da intensidade de emissão. Também conseguimos emissão de filmes finos de SnO_2 dopado com érbio, sendo um dos objetivos mais antigos do grupo. O outro objetivo era verificar o comportamento de amostras de SnO_2 (dopadas e não dopadas com érbio) obtidas com pH que foi alterado a partir do pH neutro, e isso foi apresentado neste trabalho. Não há relatos na literatura sobre a influência do pH nas propriedades de amostras de filmes e xerogéis de SnO_2 , como foram apresentadas aqui. Agora sabemos um pouco mais sobre o comportamento desta

amostras com pH alterado, e o próximo objetivo será continuar os estudos sobre amostras de filmes finos dopadas com íons terras-raras com pH alterado a partir do pH neutro, no que se diz respeito as propriedades luminescentes e elétricas.

Com isso, esperamos que os estudos realizados neste trabalho contribuam para o desenvolvimento de novos dispositivos a base de SnO_2 , principalmente os dispositivos eletroluminescentes.

8. REFERÊNCIAS

ABELLO, L. *et al.*, Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 135, p. 78-85, 1998.

ADAMOWICZ, B. *et al.*, Response to oxygen and chemical properties of SnO₂ thin-film gas sensors, **Vacuum**, v. 82, p. 966-970, 2008.

ANSARI, S. G. *et al.*, Glucose sensor based on nano-baskets of tin oxide templated in porous lumina by plasma enhanced CVD, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, p. 1838-1842, 2008.

ATKINS, P. W. **Físico Química**, 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

AUZEL, F. A general fundamental condition for flat gain optical amplification: Application to Er³⁺-doped glasses and glass ceramics, **J. of non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4765-4769, 2008

BAKER, P. G. L.; SANDERSON, R. D.; CROUCH, A.M. Sol-gel preparation and characterisation of mixed metal tin oxide thin films, **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6691-6697, 2007.

BELMONTE, J. C. *et al.*, Micromachined twin gas sensor for CO and O₂ quantification based on catalytically modified nano-SnO₂, **Sensors and Actuators B**, v. 114, p. 881-892, 2006.

BLAKEMORE, J. S. **Semiconductor Statistics**, Dover publications New York, 1987

BOSE, A. C.; THANGADURAI, P.; RAMASAMY, S. Grain size dependent electrical studies on nanocrystalline SnO₂, **Materials Chemistry and Physics**, v. 95, p. 72-78, 2006.

CALERO, A. C. I. Influencia do oxigênio na fotoluminescência do Er³⁺ em a-Si:H, Campinas: Unicamp, 2000, Tese: Mestrado em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

CARREÑO, N. L. V. *et al.*, The Influence of Cation Segregation on The Methanol Decomposition on Nanostructured SnO₂, **Sensors and Actuators B**, v. 86, p. 185-192, 2002.

CASTANEDA-CONTRERAS, J. *et al.*, Visible erbium luminescence in $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Er}^{3+}$ sol-gel powders, **Optical Materials**, v. 29, p. 38-42, 2006.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo da Estabilidade de Dispersões de SnO_2 utilizando L-Arginina ou Quitosana como Dispersante, **Cerâmica**, v. 46, p. 214-217, 2000.

CASTRO, R. H. R.; MURAD, B. B. S.; GOUVÊA, D. Influence of the acid-basic character of oxide surfaces in dispersants effectiveness, **Ceramics International**, v. 30, p. 2215-2221, 2004.

CHEPIK, L. F. *et al.*, Crystallization of SnO_2 Produced by Sol-Gel Technique From Salts of Tin in Different Oxidation States, **Journal of Applied Chemistry**, v. 74, p. 1617-1620, 2001.

COFFA, S. *et al.*, Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si, **Physical Review B**, v. 49, p. 313-320, 1994.

CULLITY, B. D.; STOCK, R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3.ed., New Jersey: Prentice Hall, 2001.

DIÉGUEZ, A. *et al.*, The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles, **J. Appl. Phys**, v. 90 p. 1550, 2001.

EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus Ltda, 1979.

ELANGO VAN, E.; RAMESH, K.; RAMAMURTHI, K.; Studies on the structural and electrical properties of spray deposited $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ thin films as a function of substrate temperature, **Solid State Communications**, v. 130, p. 523-527, 2004.

FENG, X. *et al.*, Preparation and characterization of single crystalline SnO_2 films deposited on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) by MOCVD, **Materials Letters**, v. 62, p. 1809-1811, 2008.

GERALDO, Viviany. **Investigação do efeito da dopagem com Sb nas propriedades de SnO_2 obtidos via Sol-Gel**, São Carlos: USP, 2005, Tese - Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

GIRALDI, T. R. *et al.*, Electrical characterization of $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ultrathin films obtained by controlled thickness deposition, **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 034312- 034312-5, 2007.

GORLEY, P. M. *et al.*, SnO₂ films: formation, electrical and optical properties, **Materials Science and Engineering B**, v. 118, p. 160-163, 2005.

GOUVÊA, D.; MURAD, B. B. S. Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de Al₂O₃ ou SnO₂ com dispersantes comerciais, **Cerâmica**, v. 47, p. 51-56, 2001.

GUGLIELMI, M. *et al.*, Sol-Gel Deposited Sb-Doped Tin Oxide Films, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 679-683, 1998.

HAFAIEDH, I. *et al.*, Characterization of tin dioxide film for chemical vapors sensor, **Materials Science and Engineering C**, v. 28, p. 584-587, 2008.

HEILIG, A. *et al.*, Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: Simultaneous monitoring of resistances and temperatures, **Sensors and Actuators B**, v. 58, p. 302-309, 1997.

HIRATSUKA, R. S. *et al.*, Effect of electrolyte on the gelation and aggregation of SnO₂ colloidal suspensions, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147-148, p. 67-73, 1992.

JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P.; Physical properties of SnO₂ materials-electrical properties, **J Electrochem. Soc.**, v.123, p. 299C-310C, 1976.

KATIIYAR, R. S. The symmetry properties of phonon eigenvectors in the rutile structures. **J. Phys.** v. 3, p. 1087, 1970

KENYON, A. J. Recente developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Eletronics**, v. 26, p. 225-284, 2002.

KOROTKOV, R. Y. *et al.*, Transport properties of undoped and NH₃-doped polycrystalline SnO₂ with low background electron concentrations, **Journal of Applied Physics**, v. 96, p. 6445-6453, 2004.

KOROTKOV, R. Y. *et al.*, Atmospheric plasma discharge chemical vapor deposition of SnO_x thin films using various precursors, **Thin Solid Films**, v.516, p.4720-4727, 2008

LIU, F. *et al.*, Surface characterization study on SnO₂ powder modified by thiourea, **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 301-304, 2005.

LIU, W. *et al.*, The effect of dopants on the electronic structure of SnO₂ thin film, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 66, p. 219-221, 2000.

LUCENA, P. R. *et al.*, Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, **Cerâmica**, v. 50. P. 138-144, 2004.

MAÂLEJ, R. *et al.*, Theoretical investigation of a single erbium center in hexagonal gallium nitride, **Journal of Luminescence**, v. 126, p. 695-701, 2007.

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

MAZZONE, A. M.; MORANDI, V. A computational study on nanocrystalline SnO₂: Adsorption of CO and O₂ onto defective nanograins. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 4010-4015, 2007.

MESSIAS, F.R., Photodesorption and electron trapping in n-type SnO₂ thin films grown by dip-coating technique. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 146, n.1-4, p199-206, 1998.

MISHRA, K. C.; JOHNSON, K. H.; SCHMIDT, P. C. Electronic structure of antimony-doped tin oxide, **Physical Review B**, v. 51, p. 972-976, 1995.

MORAIS, E. A. Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopado com os íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺, Bauru: UNESP, 2008, Tese: Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

MORAIS, E. A. *et al.*, Rare earth centers properties and electron trapping in SnO₂ thin films produced by sol-gel route, **J. Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4840-4845, 2008.

MORAIS, E. A. *et al.*, Optical characteristics of Er³⁺-Yb³⁺ doped SnO₂ xerogels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 217-220, 2002.

MORAIS, E. A. *et al.*, Electro-optical properties of Er-doped SnO₂ thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1857-1860, 2004.

MORAIS, E. A. *et al.*, Analysis of Er^{3+} incorporation in SnO_2 by optical investigation, **Brazilian Journal Physics**, v. 36, p. 270-273, 2006.

MORAIS, E. A. *et al.*, Poole-Frenkel effect in Er doped SnO_2 thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Physica Status Solid (a)**, v. 202, p. 301-308, 2005.

OHLWEILER, O, A.; **Química Inorgânica**, 1.ed., São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

PARAGUAY-DELGADO, F. *et al.*, Corrigendum to “Morphology and microstructure of textured SnO_2 thin films obtained by spray pyrolysis and their effect on electrical and optical properties. **Thin Solid Films**. v. 516, p. 4293-4294, 2008.

PEERCY, P. S.; MOROSIN, B.; Pressure and temperature dependences of the raman-active phonons in SnO_2 , **Phys. Rev. B**, v.7. p. 2779-2786, 1973.

PUETZ, J.; GASPARRO, G.; AEGERTER, M. A. Liquid film spray deposition of transparent conducting oxide coatings. **Thin Solid Films**. v. 442, p. 40-43, 2003.

RAVARO, L. P. *et al.*, Caracterização de contatos metálicos em filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Er}$ obtidos de soluções precursoras viscosas, **Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo**, v. 25, p. 83-88, 2006

RAVARO, L. P. *et al.*, Visible emission from Er-doped SnO_2 thin films deposited by sol-gel, **Cerâmica**, v. 53, p. 187-191, 2007.

RIBEIRO, S. J. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILI, C. V. $\text{SnO}_2\text{-Eu}$ nanocrystallites in SnO_2 monolithic xerogels. **Chemical Physics Letters**, v.190, n.1-2, p. 64-66, 1992.

ROBERTSON, J. Physics of amorphous conducting oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**.v. 354, p. 2791-2795, 2008.

ROCKENBERGER, J. *et al.*, Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO_2 . **Journal of Chemical Physical**. v. 112, p. 4296-4300, 2000.

SAMSON, S.; FONSTAD, C G.; Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals, **J. Appl. Phys.**, v. 44, p. 4618-1623, 1973.

SERIN, T. *et al.*, Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 209-215, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5.ed., São Paulo: Bookman, 2002.

SHIN, Y. J.; ZHANG, Q.; HUA, F. Time dependent conductive behavior of the layer-by-layer self-assembled SnO₂ nanoparticle thin film. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3167-3171, 2008.

SHUPING, G. *et al.*, Highly sensitive SnO₂ thin film with low operating temperature prepared by sol-gel technique. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.134, p. 57-61, 2008.

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

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**, 6.ed. Rio de Janeiro: LTA, 2002.

YAMAZONE, N. *et al.*, Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂, **Surface Science**, v. 86, p. 355-344, 1979.

ZHANG, D. *et al.*, Absorption and emission of ErNbO₄ powder, **Optical Materials**, v. 25, p. 379-392, 2004.

ZHANG, J.; GAO, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 1425-1430, 2004.

APÊNDICE A

Contatos Elétricos de Sn em Filmes Finos de SnO_2 dopados com Er^{3+}

O texto a seguir apresenta resultados de caracterização elétrica para filmes finos de SnO_2 dopados com diferentes concentrações do dopante érbio e contatos metálicos de estanho (Sn). Através de estudos comparando contatos metálicos de Índio (In) e estanho (Sn) em medidas de caracterização elétrica, verificamos que o Sn apresenta maior estabilidade. Verificamos também que a temperatura de tratamento térmico para a difusão do contato na amostra é em torno de 150°C , para uma temperatura de 200°C os contatos metálicos de Sn são oxidados a SnO diminuindo a condutividade dos contatos (RAVARO *et al.*, 2006). A oxidação dos contatos foi verificada através de medidas de difração de raios-X, onde constatamos picos no difratograma do contato de Sn, tratado a 200°C , referentes ao óxido SnO.

A figura 1 apresenta medidas de IxV ambiente para três amostras de filmes com diferentes concentrações de érbio com contato elétrico de Sn tratado a 150°C .

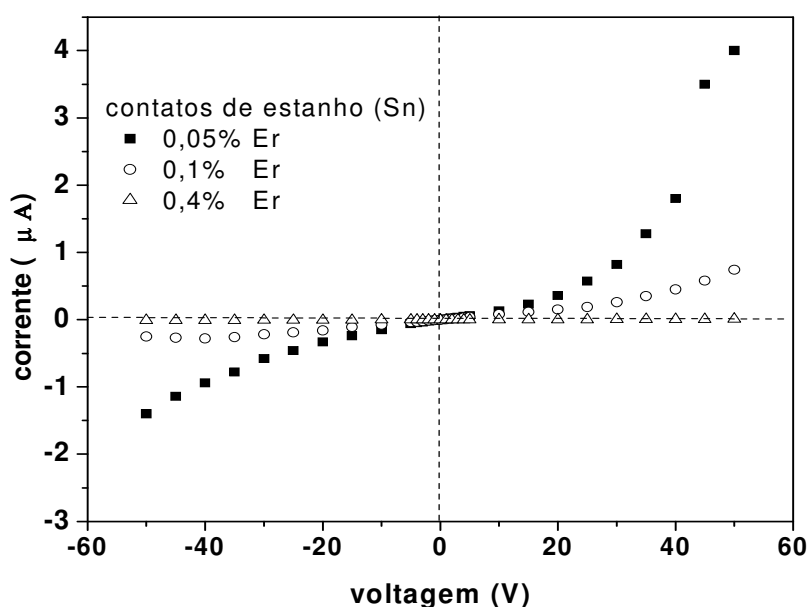


Figura 1. Medidas de Corrente x Voltagem a temperatura ambiente para filmes de SnO_2 com diferentes concentrações de dopantes com contato elétrico de estanho.

Vemos que conforme a concentração do dopante aumenta, o filme torna-se cada vez mais resistivo. O filme dopado com 0,4% de érbio é altamente resistivo, por outro lado, o filme com menor concentração do dopante, 0,05%Er, apresenta uma mudança considerável da condução elétrica com o aumento do potencial aplicado. A medida que o filme se torna mais resistivo, devido ao aumento da concentração do dopante, a relação corrente-voltagem se torna mais linear, ou seja, há uma melhora do comportamento ôhmico.

A alta resistividade das amostras dopadas é provocada pela substituição de íon Sn^{4+} pelo íon Er^{3+} , que tem comportamento aceitador em SnO_2 . Por ser tipo n, a matriz quando é dopada com íons Er^{3+} passa a ter alta compensação de carga, aumentando assim a resistividade da amostra (MORAIS *et al.*, 2005). Dessa forma o filme com maior concentração do dopante (0,4% de érbio), é mais resistivo em relação aos outros de menor concentração.

Também foram realizadas medidas de IxV para várias temperaturas para um filme com 0,1% de érbio com contato de Sn, o que é mostrado na figura 2.

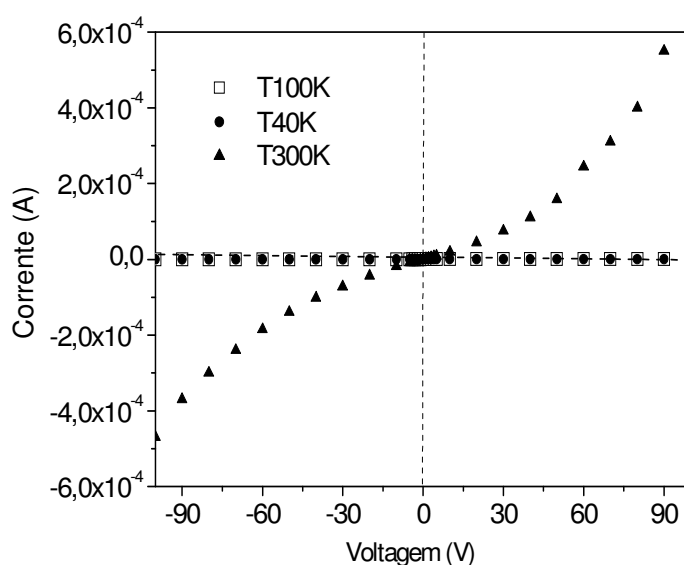


Figura 2. Medidas de corrente-voltagem em função da temperatura para filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Er}$ 0,1% com contatos de Sn.

À medida que diminui a temperatura, a condutividade do filme também diminui, indicando comportamento típico de um semicondutor. Medidas de $I \times V$ realizadas em um filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}0.1\%$ em atmosfera ambiente a 300K e sob pressão da ordem de 10^{-5} torr a 300K indicam valores bem diferentes de corrente elétrica. Para um potencial aplicado de 40V, por exemplo, a corrente medida foi em torno de $2 \times 10^{-4} \text{ A}$ em vácuo e para medidas feitas em atmosfera ambiente, apresenta corrente próxima de $0,5 \times 10^{-6} \text{ A}$. A ordem de magnitude da corrente elétrica para ambas as condições de medida são bem distintas. Esta grande diferença entre as correntes está relacionada com diferentes espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do filme. Quando submetida a vácuo a superfície do filme apresenta menor concentração de oxigênio, aumentando assim a sua condutividade elétrica.

A figura 3 a seguir apresenta novas medidas de corrente x voltagem para o mesmo filme da figura 2. Contudo, em 40K a amostra é excitada com luz branca (90W).

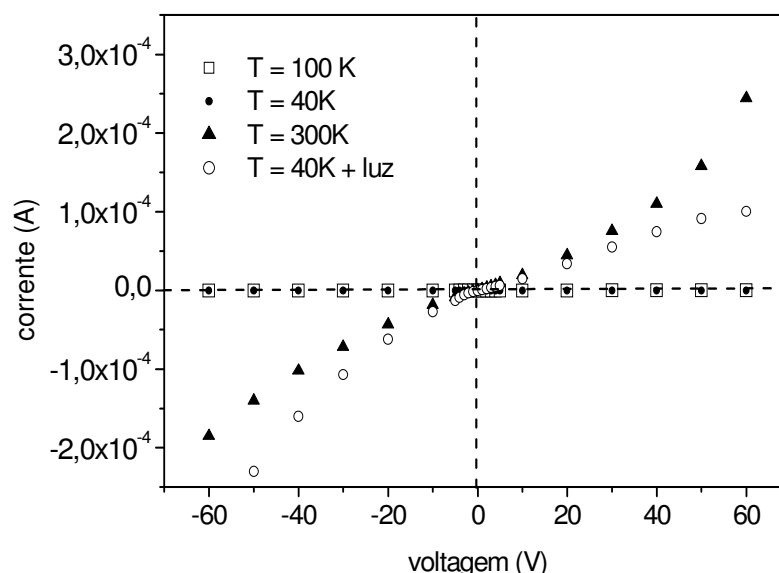


Figura 3. Medidas de corrente-voltagem em função da temperatura para filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Er} 0,1\%$ com contatos de Sn e filme a 40K excitado com luz branca (90W).

A excitação contínua do filme com luz branca (90W) a baixa temperatura (40K), aumenta significativamente sua condutividade, mesmo estando submetido à baixa temperatura. Esta condutividade é próxima a da temperatura ambiente (300K), mostrando que o domínio de transporte elétrico, nestas condições, é devido aos elétrons excitados da banda de valência para a banda de condução e também dos portadores de carga excitados dos defeitos, pois a luz branca possui energia numa ampla faixa de frequências, tanto acima do *bandgap* da matriz de SnO_2 , como abaixo disso.

A figura 4 a seguir mostra o comportamento elétrico do filme de SnO_2 dopado com 0,1% mol de érbio após ter sido excitado com luz branca de 90W. Estas medidas de $I \times V$, foram feitas 1 e 4 dias após a excitação com luz sob pressão de aproximadamente 10^{-5} torr e a baixa temperatura (25K). Observa-se através da figura 4, que após a excitação, o filme apresenta maior condutividade, quando comparado ao seu estado não excitado e também comportamento linear (ôhmico). Lembrando que esta amostra não tinha o mesmo comportamento elétrico antes da excitação com luz branca, ou seja, sua condutividade era bem menor e a curva não era retilínea, conforme pode ser verificado nas figuras 2 e 3.

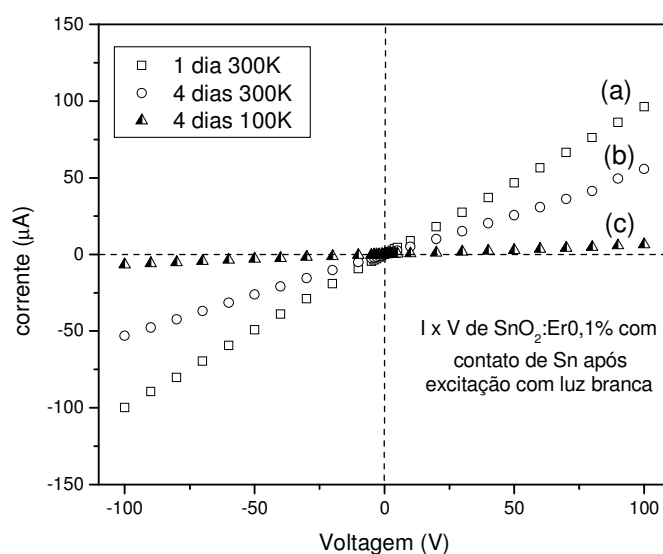
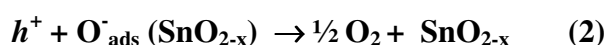
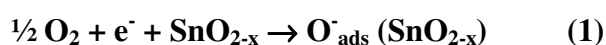


Figura 4. Medidas de corrente-voltagem em filmes finos de SnO_2 :Er 0,1% a 300K e 100K de temperatura e sob vácuo. Curva (a), filme excitado com luz após 1 dia a 300K, curvas (b) e (c), filme excitado após 4 dias em 300 e 100K respectivamente.

A condutividade da amostra diminui brandamente após quatro dias de repouso dentro do criostato sob baixa pressão (figura 4). A curva (a) é a medida feita 1 dia após a excitação com luz, a temperatura ambiente, as curvas (b) e (c) foram medidas quatro dias após a excitação com luz branca, sendo que a curva (c) foi medida a uma temperatura de 100K. A razão pela qual o filme tem sua condutividade diminuída vagarosamente em função do tempo, está relacionada com o efeito Fotocondutividade Persistente (MORAIS *et al.*, 2004), que é referente à recombinação de gás oxigênio adsorvido no contorno de grão com elétrons e buracos gerados pela irradiação de luz com energia acima do bandgap da matriz, já que o material SnO₂ possui diversas espécies de oxigênio adsorvidas em seu contorno de grão, espécies como O₂, O₂⁻, O⁻, e O²⁻ (YAMAZONE *et al.*, 1979). A reação entre oxigênio gasoso e os pares elétron-buraco gerado pela luz é mostrada a seguir:



onde:

O₂ = oxigênio gasoso; O_{ads}⁻ = íon oxigênio adsorvido no contorno de grão e superfície de SnO₂; e⁻ = elétron; h⁺ = buraco; SnO_{2-x} = material não estequiométrico.

Com o sistema a baixa pressão, a concentração de gás oxigênio tende a diminuir. Conseqüentemente, há um aumento da concentração de elétrons livres no filme resultando em um aumento da condutividade. Apesar da alta condutividade ser um efeito metaestável causado pela intensa irradiação da luz branca, quando a luz é desligada a condutividade do filme não retorna ao seu valor do estado original, isso porque o oxigênio liberado, proveniente do filme continua sendo “eliminado” pela baixa pressão, o que diminui a possibilidade de ocorrer a equação (1) (MORAIS *et al.*, 2004)