

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Leandro Piaggi Ravaro

**INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA A
GERAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS E EMISSÃO NO
INFRAVERMELHO EM SnO₂ DOPADO COM Er**

**Bauru
2013**

Leandro Piaggi Ravaro

INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA A
GERAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS E EMISSÃO NO
INFRAVERMELHO EM SnO₂ DOPADO COM Er

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor 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
2013

Ravaro, Leandro Piaggi.

Influência da acidez da suspensão coloidal para a geração de defeitos pontuais e emissão no infravermelho em SnO₂ dopado com Er / Leandro Piaggi Ravaro, 2013

144 f.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1. Dióxido de estanho. 2. pH. 3. Sol-gel. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

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

Aos 19 dias do mês de fevereiro do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Sala 04 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. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. ANDREA SIMONE STUCCHI DE CAMARGO ALVAREZ BERNARDEZ do(a) Departamento de Física / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. VIRGILIO DE CARVALHO DOS ANJOS do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Juiz de Fora, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LEANDRO PIAGGI RAVARO, intitulado "INFLUENCIA DA ACIDEZ DA SUSPENSÃO COLOIDAL PARA A GERAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS E EMISSÃO NO INFRAVERMELHO EM SnO₂ DOPADO COM Er". Após a exposição, o discente foi arguido 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.

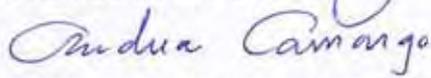
Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI



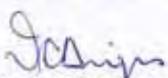
Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA



Profa. Dra. ANDREA SIMONE STUCCHI DE CAMARGO ALVAREZ BERNARDEZ



Prof. Dr. VIRGILIO DE CARVALHO DOS ANJOS

Dedico este trabalho aos meus pais

Heleninha e Dirço.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pelo voto de confiança, por ter me orientado durante dez anos ininterruptos, dedicação e amizade.

Ao prof. Dr. Claudio Aroca Hernandez-Ros da Universidad Politécnica de Madrid (ISOM) pela orientação durante o período de seis meses no desenvolvimento de amostras por litografia.

Ao prof. Dr. 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.

À profa. Dra. Dayse Iara dos Santos do campus da UNESP de Bauru pelo uso do equipamento de análises térmicas e pelo auxílio nas discussões dos resultados.

Ao prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes do campus da UNESP de Bauru por ter se disposto a realizar as medidas de MEV/FEG apresentadas neste trabalho e também pelas boas discussões.

À profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez e a Dra. Moema Botelho do campus da USP de São Carlos pela ajuda com a espectroscopia vibracional e luminescência.

Ao prof. Dr. Jose Humberto dias da Silva do campus da UNESP de Bauru por sempre estar disposto a esclarecer dúvidas de artigos e outros trabalhos.

Aos colegas do laboratório, que fizeram parte da minha trajetória, pela companhia e pela ajuda.

À querida Natalia Cristina Venancio por todo apoio oferecido nos últimos anos.

RESUMO

Dióxido de estanho (SnO_2) 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 optoeletrônicos. Quando dopado com íons terras-raras, SnO_2 pode ser utilizado na confecção de dispositivos para comunicação óptica, principalmente na forma de filmes finos.

A modificação do pH da suspensão coloidal, a partir do pH neutro, mostrou-se um artifício eficaz no controle das propriedades ópticas, elétricas e estruturais das amostras obtidas sem a necessidade da utilização de compostos orgânicos para a estabilização do sistema coloidal e controle do tamanho da partícula. O pH ácido favorece a formação de ligações cruzadas (Sn-O-Sn) entre as partículas, com geração de aglomerados maiores observados nas medidas de MEV/FEG e maior concentração de defeitos superficiais identificados pelos modos de vibração S_1 e S_2 do espectro Raman. O pH ácido também reduz a resistividade, a energia de ativação e a energia de captura dos filmes obtidos. O espectro de emissão para uma pastilha dopada com 2% de érbio, obtida com pH4, apresentou leve alteração das componentes dos níveis *Stark* referente aos íons Er^{3+} localizados na superfície desorganizada do grão.

O processamento de filmes por litografia positiva (*lift-off*) beneficiou a estabilidade elétrica e a reprodutibilidade de dados em medidas elétricas, facilitando a interpretação dos resultados. Para medidas de decaimento da condutividade foto-excitada com um LED de InGaN (450 nm), foi possível observar valores positivo e negativo para a quantidade ($E_{\text{cap}} - \phi$), indicando regiões distintas de temperatura com domínio da captura de elétrons por defeitos ou da mobilidade eletrônica.

Palavras-chave: dióxido de estanho, pH da suspensão coloidal, luminescência, decaimento da condutividade.

ABSTRACT

Tin dioxide (SnO_2) is an n-type semiconductor, which is transparent in the ultraviolet/visible range. It has many applications, such as transparent electrodes, gas sensors, solar collectors and optoelectronic devices. When doped with rare-earth ions, SnO_2 may be used for building optical communication devices, mainly in the form of thin films.

Modification of pH of colloidal suspension from neutral pH has shown as an efficient tool on the control of optical, electrical and structural properties, which can be obtained without requirement of using organic compounds for stabilization of colloidal system and particle size control. Acid pH favors the formation of cross-linked bonds (Sn-O-Sn) between particles, with generation of larger agglomerates, as observed in the SEM/FEG images and higher concentration of surface defects as identified by the vibration modes S_1 and S_2 of the Raman spectra. The acid pH also reduces the resistivity, the activation energy of the deeper energy level and the capture energy of obtained films. The emission spectra for a 2% Er^{3+} -doped pellet, obtained with pH4, presents a slight variation of the Stark levels related to Er^{3+} ion located at the disorganized grain surface.

Film processing by lift-off photolithography has led to electrical stability and data reproducibility in electrical measurements, helping the results interpretation. For measurements of decay of conductivity photo-induced by an InGaN LED (450nm), it was possible to observe positive as well as negative values for the quantity ($E_{\text{cap}}-\phi$), indicating distinct regions of temperature, either dominated by the electron capture by defects or by electronic mobility.

Keywords: Tin dioxide, pH of colloidal suspension, luminescence, decay of photoinduced conductivity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama da cela unitária de SnO ₂ (adaptado de XU <i>et al.</i> , 2012)..... | 21 |
| Figura 2. Curva do potencial Zeta em função do pH para o óxido de estanho (adaptado de Castro; Murad; Gouvea, 2004)..... | 29 |
| Figura 3. 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))..... | 30 |
| Figura 4. Espectro infravermelho localizando as transições vibracionais de moléculas orgânicas..... | 40 |
| Figura 5. Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes..... | 41 |
| Figura 6. Espectro superior: IV de uma amostra de 2,5 Diclorofenilcetona. Espectro inferior: espectro Raman para a mesma amostra. Assinalado em azul está o estiramento C=C para os carbonos aromáticos, em vermelho o estiramento C=O..... | 47 |
| Figura 7. Decaimento da fosforescência e fluorescência após a fonte excitadora ter cessado (adaptado de Atkins, 1999)..... | 49 |
| Figura 8. Diagrama de Jablonski com as possíveis transições em que cada processo (adaptado de Lakowicz, J. R., 1999)..... | 50 |
| Figura 9. Diagrama dos níveis de energia para o íon Er ³⁺ (adaptado de Morais <i>et al.</i> , 2002)..... | 54 |
| 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 à interação coulombiana residual..... | 58 |
| Figura 11. Sistema de medidas de luminescência para amostras de SnO ₂ dopada com érbio e pHs modificados..... | 59 |
| Figura 12. Curvas de TG para amostras de pó de SnO ₂ :Er0,03% com pHs 5, 7 e 11. Detalhe: Curvas de DTA referentes às mesmas amostras..... | 60 |
| Figura 13. Representação da interação entre as nanopartículas coloidais em meio básico e meio ácido..... | 62 |
| Figura 14. Evolução do espectro Raman para amostras de pastilha de SnO ₂ :Er2% obtidas com pHs 4, 7 e 11. (a): amostras com T.T. de 550 °C/1h. (b): amostras com T.T. de 1000 °C/6h..... | 64 |
| Figura 15. Coalescência de nanopartículas coloidais de SnO ₂ em meio ácido..... | 66 |
| Figura 16. Espectro Raman de uma amostra de SnO ₂ :Er2% com pH 4 indicando as regiões de alta e baixa simetria das nanopartículas..... | 68 |
| Figura 17. Difractogramas para pós de SnO ₂ :Er2% obtidos de suspensões com pHs 4, 7 e 11. (a): T.T. de 550 °C/1h. (b): T.T. de 1000 °C/6h..... | 70 |
| Figura 18. Razão entre soma das áreas das bandas S ₁ e S ₂ pela soma da área da banda A _{1g} em função do aumento e diminuição do pH..... | 72 |
| Figura 19. Imagens de MEV/FEG para amostras de SnO ₂ :Er2% obtidas de suspensões com pHs 4, 7 e 11 e com T.T. de 1000 °C/6h..... | 74 |

| | |
|---|-----|
| Figura 20. Micrografias de MEV/FEG para amostras de SnO ₂ :Er1% com pHs 4, 7 e 11 com T.T de 550 °C/1h..... | 76 |
| Figura 21. (a,b,c): Medidas de espectroscopia na região do infravermelho médio em conjunto com os respectivos espectros Raman para amostras de SnO ₂ :Er2% obtidas de suspensões coloidais com distintos pHs. (d): Espectros de IV para pó de SnO ₂ e pó de Er ₂ O ₃ | 78 |
| Figura 22. Evolução dos espectros de fotoluminescência em função do T.T para pastilhas de SnO ₂ :Er obtidas com pHs 4, 7 e 11. (a): T.T. a 1000 °C/1h e (b): T.T. a 1000 °C/6h. Fonte de excitação: laser de Ar ⁺ com linha de 488 nm e potência de 100 mV..... | 80 |
| Figura 23. Configuração do pico de emissão em torno de 1532 nm em função da simetria externa e interna do nanocristalito para as amostra de pastilha de SnO ₂ :Er2% com diferentes pHs..... | 81 |
| Figura 24. (a) Espectro de emissão em T=9K para amostra de xerogel de SnO ₂ :Er2% com pH 7 excitada com laser de Ar ⁺ ajustado em 488 nm . (b) Diagrama com as componentes <i>Stark</i> entre os níveis ⁴ I _{13/2} e ⁴ I _{15/2} para as transições fluorescentes observadas..... | 85 |
| Figura 25. Litografia positiva (<i>lift off</i>). Resina com desenho da barra <i>Hall</i> , pronta para o estágio de deposição de SnO ₂ | 89 |
| Figura 26. Deposição de filme fino de SnO ₂ . (a): Substrato recebendo suspensão coloidal, (b): substrato é submetido a um giro de alta rotação, secado em ar e depois aquecido, (c): eliminação da resina e formação de SnO ₂ sobre a superfície do substrato..... | 90 |
| Figura 27. Micrografia de filmes finos de SnO ₂ após deposição por <i>spin-coating</i> . Em (I), (II) e (III): regiões com imperfeições. (IV): Diagrama mostrando o excesso de líquido acumulado nas extremidades, deslocado devido à força centrífuga do giro..... | 92 |
| Figura 28. Drenagem da suspensão coloidal sobre a superfície da amostra. (a): camada de resina espessa com pouca drenagem, (b): camada de resina fina e maior drenagem..... | 93 |
| Figura 29. Micrografias para filmes finos de SnO ₂ obtidos por <i>spin-coating</i> . (a) e (b) após três deposições. (c): após 9 deposições..... | 94 |
| Figura 30. Micrografias de filmes finos de SnO ₂ . (a): formação de bolhas no canal central. (b): rompimento da bolha após calcinação de 250 °C por 10 min..... | 95 |
| Figura 31. Micrografia para filme fino de SnO ₂ . Formação de imperfeições no canal de condução elétrico da amostra..... | 96 |
| Figura 32. (a): Diagrama da amostra de filme fino de SnO ₂ finalizada. (b): metalização com ouro nas regiões onde receberão contatos elétricos. (c): recobrimento da superfície de SnO ₂ com camada isolante..... | 97 |
| Figura 33. Amostra encapsulada e conectada ao <i>chip</i> : (esquerda) fotografia, (direita) diagrama esquemático mostrando a numeração dos contatos elétricos..... | 97 |
| Figura 34. Medidas de corrente elétrica em função da voltagem em diversas temperaturas para uma amostra de filme fino de SnO ₂ :Er0,05% obtida por litografia. Detalhe: diagrama mostrando os terminais utilizados na amostra..... | 99 |
| Figura 35. Resistência em função da temperatura para filme de SnO ₂ :Er0,05% processado por litografia. Detalhe: Gráfico de Arrhenius e Ea encontrado para intervalos de 225K a 300K..... | 100 |
| Figura 36. Barreira de potencial (ϕ) na camada de depleção de nanocristais de SnO ₂ na presença e na ausência de oxigênio. B.C: banda de condução e E _F nível de Fermi. (Adaptado de WATSON <i>et al.</i> , 1993)..... | 105 |

| | |
|---|-----|
| Figura 37. Medidas de IxV para filmes finos de SnO ₂ . (a): medidas para filmes com diferentes dopagens de érbio obtidas com pH convencional (7). (b): medidas para filmes dopados com 0,4% de Er obtidos de suspensões com diferentes valores de pHs..... | 107 |
| Figura 38. Medidas corrente versus voltagem para um filme fino de SnO ₂ :Er1% com pH6, para diversas temperaturas..... | 110 |
| Figura 39. Curva utilizada para o cálculo da energia de ativação (Ea) do filme com pH 6. Valor de Ea encontrado para temperaturas entre 225 K e 300 K, o que corresponde ao intervalo de 1/T de 3,33 a 4,44x10 ⁻³ K ⁻¹ . Detalhe: medidas de resistência em função da voltagem (RxT)..... | 111 |
| Figura 40. Medidas de decaimento da condutividade em função do tempo para amostra de filme fino de SnO ₂ :Er1% com pH 6. Excitação feita com laser Nd:YAG com harmônico em 266 nm | 117 |
| Figura 41. Resistência elétrica em função do tempo para o filme de SnO ₂ :Er1% com pH 6..... | 118 |
| Figura 42. Gráfico de ln(<i>deriv</i> (R)/T) em função de T ⁻¹ para amostra de filme de SnO ₂ :Er1% com pH 6..... | 120 |
| Figura 43. Micrografias da amostra processada por litografia após exposição ao laser. Em (a): aumento de 25x. (b): aumento de 50x e (c): aumento de 100x..... | 122 |
| Figura 44. Decaimento da corrente fotoexcitada com LED de λ = 450 nm para filme de SnO ₂ :Er0,05% obtido por litografia e pH convencional (pH 7). Detalhe: Decaimento da condutividade de 250K a 310K..... | 123 |
| Figura 45. (I): Diagrama da barreira de potencial (φ) em função da espessura da camada de depleção. (II)-a: E _{cap} no estado fundamental. (II)-b, (II)-c: *E _{cap} efetivo para excitação com LED e Laser, respectivamente..... | 125 |
| Figura 46. Resistência em função do tempo para o filme de SnO ₂ :Er0,05% obtido por litografia e pH convencional (7)..... | 126 |
| Figura 47. Gráfico de ln(<i>deriv</i> (R)/T) em função de T ⁻¹ para amostra de filme de SnO ₂ :Er0,05% processada por litografia e pH convencional (7)..... | 127 |
| Figura 48. (a): Medidas de decaimento para filme de SnO ₂ :Er0,05% obtido por <i>spin-coating</i> e processado por litografia para temperatura acima de 220K. (b) Gráfico da resistência em função do tempo com extração das tangentes (<i>deriv</i> (R)). (c) Gráfico de ln (<i>deriv</i> (R)/T) em função de T ⁻¹ com regressão linear para obtenção de (E _{cap} -φ)..... | 128 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1. Valores de alguns modos vibracionais para a estrutura tetragonal do SnO ₂ | 67 |
| Tabela 2. Valores do tamanho médio (t), espessura da camada desordenada (d) e porcentagem do volume (v/v)% da camada desordenada do nanocristal de SnO ₂ :Er2% para diferentes amostras..... | 73 |
| Tabela 3. Transições no infravermelho para a amostra de pó de SnO ₂ :Er2% com pH 7 | 85 |
| Tabela 4. Resistividades para filmes finos dopados com érbio e com distintos pHs..... | 109 |
| Tabela 5. Valores de energia de captura para filme processado por litografia e filmes sem processamento com diferentes dopagens de érbio..... | 130 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DTA = Análise térmica Diferencial

B = Alargamento da linha de difração medida a meia altura

θ = Ângulo de Bragg

ϕ = Barreira de potencial no contorno de grão

E_{cap} = Energia de captura

K_c = Constante de proporcionalidade que depende de fatores geométricos

k = Constante de Boltzmann

q = Carga elétrica do elétron

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

E_a = Energia de ativação

e^- = Elétron

FL = Fotoluminescência

μ = Mobilidade

Z = Potencial Zeta

R = Resistência elétrica em ohm (Ω)

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

t = Tamanho do cristalito

TG = Termogravimetria

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| APRESENTAÇÃO..... | 15 |
| CAPÍTULO 1: PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE SnO₂ E OBTENÇÃO PELO MÉTODO SOL-GEL-DIP-COATING (SGDC)..... | 19 |
| 1.1 Características do SnO ₂ | 19 |
| 1.2 Obtenção de SnO ₂ | 20 |
| 1.3 Processo <i>sol-gel</i> | 22 |
| 1.4 Metodologia..... | 24 |
| 1.4.1 Preparação das Suspensões Coloidais de SnO ₂ | 24 |
| 1.4.2 Tratamento Térmico das Suspensões Coloidais..... | 25 |
| 1.4.3 Variação do pH das suspensões coloidais de SnO ₂ | 25 |
| 1.4.4 Deposição dos filmes finos por <i>dip-coating</i> | 26 |
| 1.4.5 Obtenção de xerogéis de SnO ₂ | 26 |
| 1.5 Influência do pH na interação entre as partículas coloidais de suspensões coloidais de SnO ₂ | 27 |
| CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA TRANSIÇÃO ELETRÔNICA EM XEROGÉIS DE SnO₂:Er2% NA FORMA DE PASTILHAS..... | 31 |
| 2.1 As técnicas de caracterização empregadas neste trabalho..... | 31 |
| 2.2 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)..... | 31 |
| 2.3 Espectroscopia Molecular..... | 32 |
| 2.3.1 Níveis vibracionais de energia para moléculas diatômicas..... | 33 |
| 2.3.2 Oscilador anarmônico..... | 34 |
| 2.3.3 Regras de seleção para transições vibracionais..... | 36 |
| 2.3.4 Modos vibracionais para moléculas poliatômicas..... | 38 |
| 2.3.5 Espectroscopia no infravermelho..... | 39 |
| 2.3.6 O espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman..... | 40 |

| | |
|---|------------|
| 2.3.7 Polarizabilidade do sistema..... | 42 |
| 2.3.8 Modelo para a polarizabilidade..... | 42 |
| 2.3.9 Regras de seleção Raman vibracional para moléculas diatômicas..... | 43 |
| 2.3.10 Espectroscopia Raman..... | 45 |
| 2.3.11 Comparação entre absorção no infravermelho e espalhamento Raman..... | 46 |
| 2.4 Fotoluminescência..... | 48 |
| 2.4.1 Mecanismos de Excitação e de Emissão..... | 49 |
| 2.4.2 Luminescência de íons terras-raras na matriz de SnO ₂ | 52 |
| 2.4.3 Comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico..... | 55 |
| 2.4.4 Efeito <i>Stark</i> | 58 |
| 2.5 Resultados..... | 60 |
| CAPÍTULO 3: MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE SnO₂ POR LITOGRAFIA POSITIVA..... | 87 |
| 3.1 Procedimento para litografia positiva (<i>lift off</i>)..... | 88 |
| 3.2 Medidas preliminares de amostras de filmes finos obtidas pelo processo de litografia..... | 98 |
| CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES FINOS DE SnO₂..... | 102 |
| 4.1 Condutividade em um material semiconductor..... | 102 |
| 4.1.1 Resultados..... | 107 |
| 4.2 Medidas de decaimento da condutividade foto-excitada de filmes finos dopados com érbio..... | 112 |
| 4.2.1 Resultados..... | 117 |
| CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES..... | 134 |
| Artigos publicados em periódicos..... | 136 |
| Referências..... | 137 |

APRESENTAÇÃO

As características físicas e químicas de suspensões coloidais de um sistema óxido são muito importantes para as propriedades finais das amostras obtidas. Por exemplo, o grau de aglomeração (floculação) entre as partículas coloidais pode alterar o tamanho dos grãos, o que reflete em mudanças nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais das amostras obtidas.

Em uma suspensão coloidal, o movimento *Browniano* das partículas ocasiona frequentes choques entre elas, assim as suas cargas superficiais é quem vão determinar as forças atrativas de *van der Waals* responsáveis pela agregação entre elas e conseqüentemente sua estabilidade. Em várias ocasiões utiliza-se peptizantes orgânicos para o controle do tamanho das nanopartículas e para evitar a aglomerações indesejadas entre elas, mantendo o sistema estável. Outra maneira simples de evitar a aglomerações entre as partículas coloidais é adicionando pequenas quantidades de eletrólitos, porém este artifício é pouco utilizado e estudado para suspensões coloidais de SnO₂ em meio aquoso. As partículas coloidais de SnO₂ são muito sensíveis à adição de eletrólitos, pois esses eletrólitos exercem uma interação com a dupla camada elétrica que envolvem as partículas. Esses eletrólitos também podem exercer outro efeito relacionado à adsorção de íons para dentro da camada de *Stern*, ou seja, esses eletrólitos podem alterar a primeira camada de íons (camada de hidratação) adsorvidos na superfície da partícula.

O controle do pH na dispersão e/ou aglomeração de sistemas coloidais de SnO₂, após a obtenção do sistema neutro, é um artifício original e muito simples utilizado neste trabalho. Este artifício possui algumas vantagens tais como: baixo custo devido aos reagentes e a cinética de aglomeração / peptização mais eficientes em relação aos compostos peptizantes orgânicos. Por exemplo, para a peptização de um sistema coloidal óxido por meio de reagentes orgânicos compostos por carbonos são necessárias várias horas ou até dias de reações químicas com temperaturas em torno de 80 °C sob refluxo contínuo. Já a modificação

do pH das suspensões coloidais, a cinética de peptização leva apenas alguns minutos e também é possível ocasionar a aglomeração das partículas simplesmente modificando o pH de básico para ácido, o que não é possível para reagentes peptizantes orgânicos. Assim o monitoramento do pH das suspensões coloidais de SnO₂ é mais prático, versátil e eficiente para o controle das interações elétricas atrativas (*van der Waals*) e repulsivas entre as partículas em suspensão.

A proposta deste trabalho é avaliar amostras (filmes, pós e pastilhas) de SnO₂ dopadas com érbio e também não dopadas, obtidas de suspensões coloidais onde o pH foi modificado a partir do pH neutro. Em vários outros trabalhos publicados as amostras de SnO₂ são obtidas de suspensões coloidais com pH próximo ao neutro (pH=7) que é o método convencional de obtenção de amostras de SnO₂. Não há relatos na literatura sobre a obtenção de amostras (filmes, pós, pastilhas) de SnO₂ a partir de suspensões coloidais com pHs modificados a partir do pH neutro. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades ópticas, elétricas e estruturais resultantes das amostras obtidas de suspensões com pHs modificados a partir do neutro, mostrando que o pH da suspensão é um fator muito importante nas características finais das amostras, o que pode vir a ser muito útil na melhoria da elaboração de dispositivos sensores de gás, conversores fototérmicos, dentre outros a base de SnO₂.

Outro aspecto deste trabalho que merece ser destacado está relacionado à obtenção de amostras de SnO₂ mais estáveis e reprodutíveis eletricamente, onde filmes finos são processados por litografia positiva com dimensões muito precisas do canal de condução elétrico da amostra. Esse trabalho também contribui na questão do processamento da amostra que se refere à influência do pH da suspensão coloidal para obtenção de amostras com maior qualidade e propriedades mais definidas. No processo convencional de obtenção de suspensões coloidais (sol-gel) o pH varia levemente entre 6 e 7 ou 7 e 8, dependendo da água

utilizada no processo de diálise, temperatura da água, tempo de diálise, porosidades dos tubos de diálise, dopagem, tempo de reação de síntese dentre outros fatores. Assim, a correção do pH da suspensão final é muito importante para padronizar o processamento das amostras. A essa pequena variação do pH não é dada a devida importância na maioria dos trabalhos publicados sobre o SnO₂, pois uma pequena variação do pH pode alterar a região da dupla camada elétrica das partículas aumentando as forças de atração de *van der Waals* com formação de ligações cruzadas entre elas e levar a obtenção de amostras com propriedades diversificadas. Assim, a padronização do pH da suspensão coloidal de SnO₂ é uma das lacunas que este trabalho espera contribuir para preencher, melhorando a qualidade das amostras, além de contribuir para indicar o pH adequado para cada tipo de aplicação no desenvolvimento de dispositivos.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos. O capítulo 1 apresenta uma breve revisão bibliográfica das propriedades físicas e químicas de SnO₂ assim como suas aplicações e potencialidades tecnológicas e as diversas técnicas de obtenção e deposição utilizadas. O capítulo 1 também apresenta a metodologia empregada neste trabalho (sol-gel) para a obtenção das amostras de SnO₂ e faz uma breve abordagem sobre as forças atrativas e repulsivas entre as partículas coloidais de SnO₂ em suspensões coloidais em função do pH modificado.

O capítulo 2 faz uma abordagem dos princípios de algumas técnicas de caracterização empregadas, tais como termogravimetria / análise térmica diferencial (TG/DTA), espectroscopia Raman e fotoluminescência (FL). Este capítulo também apresenta resultados de utilização dessas técnicas para a análise de pastilhas de SnO₂ dopadas com 2% de érbio, obtidas de suspensões coloidais que foram submetidas a alteração do pH.

O capítulo 3 apresenta a metodologia empregada para obtenção de filmes de SnO₂ depositados por *spin-coating* montados por litografia positiva e também alguns resultados

preliminares tais como IxV e RxT. A metodologia do processamento dos filmes foi desenvolvida na Universidad Politécnica de Madrid, Espanha, durante um estágio de seis meses, devido à necessidade de se melhorar a estabilidade elétrica dos filmes, melhorando a reprodutibilidade de dados.

O capítulo 4 apresenta resultados de decaimento da corrente foto-excitada para filmes de SnO₂ dopado com érbio, obtidos pela técnica de *dip-coating* e amostras montadas pela técnica de litografia positiva. A excitação dos filmes foi feita em diversas temperaturas com o quarto harmônico de um laser de *Nd:YAG* ($\lambda = 266$ nm) e também por um LED de *InGaN* ($\lambda = 450$ nm), ou seja, excitações realizadas com energias acima e abaixo do *bandgap* de SnO₂. Também foi aplicado um modelo que possibilita a obtenção da energia de captura em combinação com a barreira de potencial na interface intergranular ($E_{\text{cap}} - \phi$) das amostras de filmes finos de SnO₂.

As conclusões finais do trabalho são apresentadas no capítulo 5, onde estão resumidos os resultados mais conclusivos de todo o trabalho apresentado.

CAPÍTULO 1

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE SnO₂ E OBTENÇÃO PELO MÉTODO SOL-GEL-DIP-COATING (SGDC)

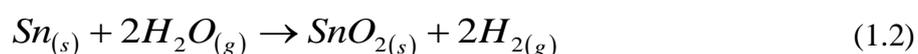
1.1 Características de SnO₂

Dióxido de estanho é um óxido metálico não estequiométrico (SnO_{2-x}) com características semicondutoras *tipo-n*, pois vacâncias de oxigênio e átomos de Sn intersticiais agem como doadores na matriz (XU *et al.*, 2012). O *bandgap* de energia do SnO₂ é da ordem de 3,6 eV (ROCKENBERGER *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2012). 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 bastante complexa, com sobreposições de níveis de energia tanto na banda de valência como na banda de condução (MISHRA; JOHNSON; SCHMIDT, 1995). Há uma grande área de aplicação deste material, como conversores fototérmicos de energia solar (IGBINOVIA; LLENIKHENA, 2012), sensores de gás (BAMSAOUD *et al.*, 2011; HEILIG *et al.*, 1999; ANSARI *et al.*, 2008, SUN *et al.*, 2012; ADAMOWICZ *et al.*, 2008), coletores solares, dispositivos ópto-eletrônicos (TERRIER; CHATELON; ROGER, 1997) e vários outros. Na forma de filme fino, SnO₂ apresenta alta transparência na região da luz visível (80-90%) (MAKSIMENKO; WELLMANN, 2011; SHIN; ZHANG; HUA, 2008; ROBERTSON, 2008) e uma boa condutividade elétrica de acordo com a técnica de obtenção, como por exemplo, o *sputtering* (GORLEY *et al.*, 2005).

Várias técnicas são utilizadas para a obtenção dos filmes finos de SnO₂, dentre elas destacam-se: deposição de vapor químico (*CVD*) (YANG *et al.*, 2012); deposição por meio de bombardeamento de um alvo por íons (*sputtering*) (GORLEY *et al.*, 2005); decomposição por calor (*pyrolysis*) (UNTILA; CHEBOTAREVA; TIMOFEEV, 2012) e *sol-gel-dip-coating* (CHEN *et al.*, 2012), cada qual fornecendo filmes com características diferentes. O método *sol-gel* é utilizado neste trabalho para a produção de filmes finos e pastilhas de SnO₂. Neste método as amostras são obtidas a partir de uma suspensão coloidal de SnO₂ e suas propriedades finais dependem fortemente das características físico-químicas das suspensões de que são obtidas.

1.2 Obtenção de SnO₂

Dióxido de estanho pode ser sintetizado por diversos métodos. Particularmente, no caso deste trabalho o SnO₂ foi sintetizado por meio de reações químicas a partir dos precursores SnCl₄.5H₂O_(s) e NH₄OH_(l) (via *sol-gel*). Sob condições ambientais, o metal estanho é bem estável, entretanto a temperaturas abaixo de 13,2 °C é um semicondutor (OHLWEILER, 1973). O estanho metálico também reage com oxigênio ou água para formar o óxido metálico. Quando aquecido a altas temperaturas, em ar ou em uma atmosfera de oxigênio, o metal reage com gás produzindo SnO₂ (OHLWEILER, 1973). Esta reação pode ser escrita de forma simplificada como mostra a reação (1.1). De forma semelhante, estanho aquecido com vapor de água reage com moléculas de água (H₂O_(g)) para formar SnO₂ e hidrogênio (H_{2(g)}), como indica a reação (1.2).



Existem vários outros métodos de obtenção de SnO₂, como por exemplo, reação do metal Sn com ácidos fortes, liberando H_{2(g)} e produzindo íons Sn⁴⁺_(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 g.cm⁻³ (OHLWEILER, 1973). A forma termodinamicamente mais estável do SnO₂ 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 seis átomos sendo dois átomos de estanho e quatro de oxigênio, como mostra a figura 1.

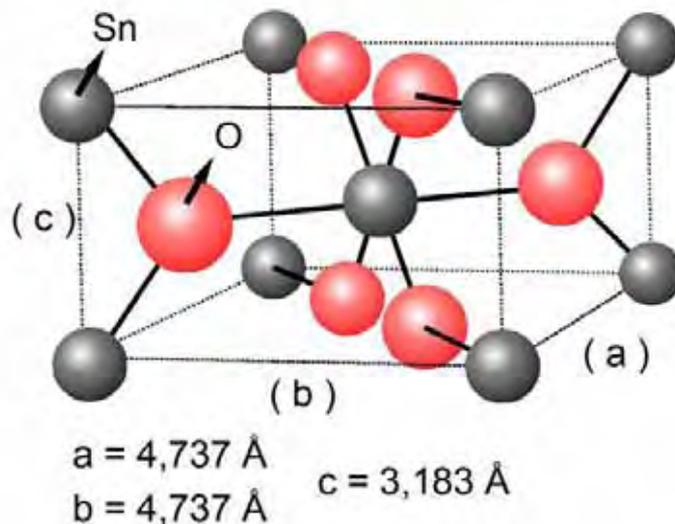


Figura 1. Diagrama da cela unitária de SnO₂ (adaptado de XU *et al.*, 2012)

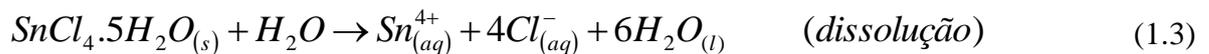
1.3 Processo *Sol-gel*

O processo *sol-gel* (método químico) é utilizado nesse trabalho para a obtenção de SnO₂ policristalino não dopado ou dopado com érbio. Esse processo tem sido utilizado para a produção de uma grande variedade de materiais, tais como fibras, xerogéis e filmes finos, e consiste na síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas (sóis) suspensas em um líquido com subsequente formação de um material de fase dupla.

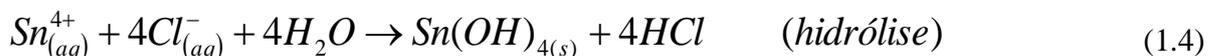
Colóide é a dispersão em que o diâmetro da partícula dispersa está compreendido entre 1 nm e 10 nm (VOGEL, 2002). As partículas dispersas são denominadas sóis, que corresponde à fase descontínua, e chamamos dispersante a fase contínua do sistema. O colóide está no estado sol quando as partículas dispersas 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 devido a diminuição da concentração do dispersante. No caso das suspensões coloidais de SnO₂, a medida que a concentração do dispersante diminui, o sistema entra num estado intermediário entre sol e gel com o aumento da viscosidade se comportando como um fluido não-*newtoniano*. O sistema se torna um gel quando a eliminação do dispersante é o bastante para que as partículas se aproximem de forma a adquirir a consistência de um gel.

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

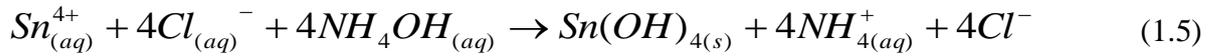
Etapa (1):



Etapa (2):



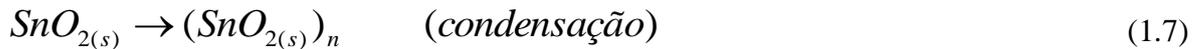
Etapa (3):



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 ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) 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 $\text{Sn}_{(aq)}^{4+}$ em hidróxido de estanho. Na etapa (4) ocorre a perda de água pelo hidróxido de estanho, o que levará à origem do SnO_2 . Para a realização da dopagem com érbio, quantidades desejadas de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são adicionadas na etapa (3) da reação. Tanto o $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ quanto o $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são solúveis em meio aquoso e podem ser dissolvidos juntos na reação (3) completando o procedimento da dopagem. 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 ($\text{Cl}_{(aq)}^{-}$ e $\text{NH}_4^{+}_{(aq)}$). 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 $\text{Cl}_{(aq)}^{-}$ e $\text{NH}_4^{+}_{(aq)}$, 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 $\text{SnO}_{2(s)}$.

Pelo processo *sol-gel* é possível produzir amostras de xerogeis e também filmes finos por várias técnicas de deposição tais como rotação (*spin-coating*) (LIU *et al.*, 2000; BAKER; SANDERSON; CROUCH, 2007), nebulização (*spray-coating*) (PUETZ; GASPARRO; AEGERTER, 2003) e *dip-coating*, cada qual fornecendo filmes com propriedades diferentes. 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.

1.4 Metodologia

1.4.1 Preparação das Suspensões Coloidais de SnO₂

Na preparação da suspensão coloidal de SnO₂, pesou-se a massa desejada de SnCl₄.5H₂O_(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 ml e foi adicionada água destilada, resultando em uma solução de partida com concentração 0,25 M. Esta solução foi então transferida para um béquer de 250 ml e sob agitação magnética constante foram adicionadas quantidades de NH₄OH_(l) (28-30% vol./vol.) da marca *Ecibra* até atingir pH = 11. O pH da solução foi controlado por um pHmetro de precisão ±0,1 modelo DM-10 da *Digimed*. Logo após, a solução foi transferida com quantidades iguais em saquinhos de celulose semipermeáveis da marca *Sigma-Aldrich* com 22 cm de comprimento. Estes saquinhos foram devidamente lacrados e distribuídos uniformemente no recipiente para diálise sob fluxo e agitação de água destilada. Para suspensões coloidais de SnO₂ dopadas com érbio, foi realizado o mesmo procedimento, contudo é feita a adição de quantidades desejadas de ErCl₃.3H₂O_(s) da marca *Aldrich* (pureza 99,9%) junto a solução de SnCl₄.5H₂O.

No final do processo de diálise são obtidos aproximadamente 500 ml de suspensão de SnO₂ com concentração em torno de 0,05 M, a qual varia ligeiramente em função do volume final da suspensão.

1.4.2 Tratamento Térmico das Suspensões Coloidais

Depois de preparadas, as suspensões coloidais de SnO₂ dopadas com érbio e as não dopadas, foram concentradas com tratamentos térmicos para a eliminação do excesso de 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 M.

1.4.3 Variação do pH das suspensões coloidais de SnO₂

As suspensões coloidais de SnO₂ foram submetidas à variação do pH por meio de adições desejadas de NH₄OH da marca *ECIBRA* 28-30% vol./vol. ou solução diluída de HNO₃. Durante a adição do reagente básico ou ácido, as suspensões coloidais ficaram sob agitação magnética e as medidas de pH foram realizadas no pHmetro digital marca *Digimed modelo DM-10*. 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 era deixada em repouso por pelo menos 1 dia, antes da confecção dos filmes e xerogéis.

1.4.4 Deposição dos Filmes Finos por *dip-coating*

Foram usadas lâminas de vidro *soda-lime* (substratos), com espessura de 1 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.

Finalizada a limpeza dos substratos, os filmes foram depositados pela técnica de *dip-coating* utilizando-se um elevador acionado por um motor a uma velocidade de imersão/emersão de 10 cm/min. Foram depositadas e secas em ar à temperatura ambiente por 20 minutos e posteriormente tratadas a 400 °C por 10 minutos. Este procedimento foi repetido até que se atingisse o número de 10 camadas. No final de 10 camadas depositadas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 550 °C por 1 hora em ar atmosférico.

1.4.5 Obtenção de xerogéis de SnO₂

Uma determinada 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 ao 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 1 h ou 6 h, dependendo da aplicação a que se destine. Este pó pode ser prensado para a confecção de pastilhas.

1.5 Influência do pH na interação entre as partículas coloidais de suspensões coloidais de SnO₂

Para uma melhor compreensão sobre sistemas compostos por partículas coloidais em suspensão, o texto abaixo apresenta uma breve revisão de conceitos sobre suspensões coloidais de SnO₂. Desta forma é possível analisar melhor o tipo de interação física ou química que ocorrem entre as partículas coloidais de SnO₂ quando o pH do meio é modificado.

A estabilidade de uma dispersão coloidal está relacionada com a força de repulsão entre as partículas. Em sistemas onde as forças atrativas dominam (*van der Waals*), 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.

O estudo da estabilidade de dispersões coloidais de SnO₂ se faz cada vez mais necessário para a confecção de filmes, assim como para xerogeis. O estudo das suspensões coloidais de SnO₂ é importante para definir melhor as propriedades finais das amostras obtidas.

A aglomeração entre partículas coloidais está diretamente ligada às propriedades físico-químicas da suspensão coloidal, que por sua vez refletem o tipo de interação das partículas com as moléculas do solvente. Tais interações variam com a polaridade do solvente e o caráter da superfície da partícula (GOUVÊA; MURAD, 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 fundamental importância para a modificação das cargas superficiais. SnO_2 apresenta grande afinidade por grupos OH^- , em consequência disso, a superfície de suas partículas apresenta um aumento de cargas e no potencial Zeta (CASTRO; GOUVÊA, 2000; CASTRO; MURAD; GOUVÊA, 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 (DCE).

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; MURAD, 2001; CASTRO; MURAD; GOUVÊA, 2004).

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 abaixo de 7 tende a ser menos estável devido ao aumento da força de atração entre as partículas podendo ocasionar coalescência entre as mesmas, com aumento da viscosidade. A figura 2 apresenta um resultado publicado para o potencial Zeta para uma suspensão coloidal de SnO_2 (CASTRO; MURAD; GOUVÊA, 2004).

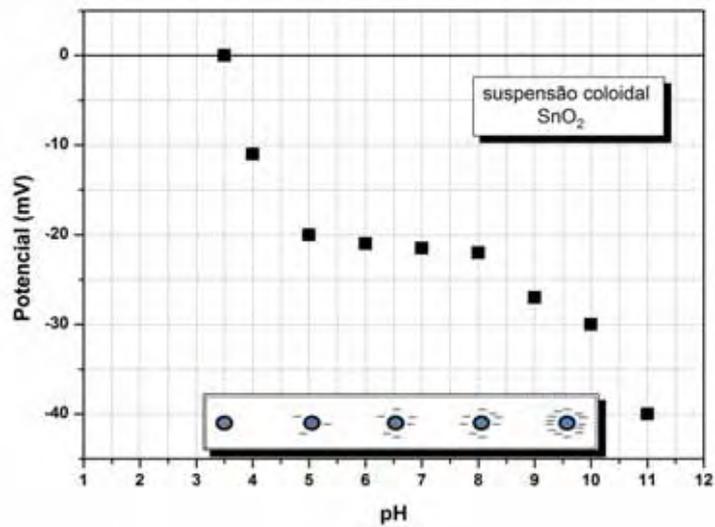


Figura 2. Curva do potencial Zeta em função do pH para o óxido de estanho (adaptado de (CASTRO; MURAD; GOUVÊA, 2004)).

De acordo com a figura 2 podemos observar que, na medida em que o pH da suspensão coloidal diminui, a magnitude (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 às forças de atração entre elas. Acima deste pH (3,5), as superfícies das partículas coloidais tornam a adsorver cargas elétricas.

Estas partículas possuem grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) ligadas em suas superfícies. Ao se aproximarem, estes grupos interagem por meio de pontes de hidrogênio. O oxigênio de uma hidroxila, ligada à 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 por meio do átomo de oxigênio (Sn-O-Sn) e conseqüentemente a liberação de uma molécula de água, devido à formação de uma nova ligação química entre partículas adjacentes. A figura 3 apresenta um esquema desse processo.

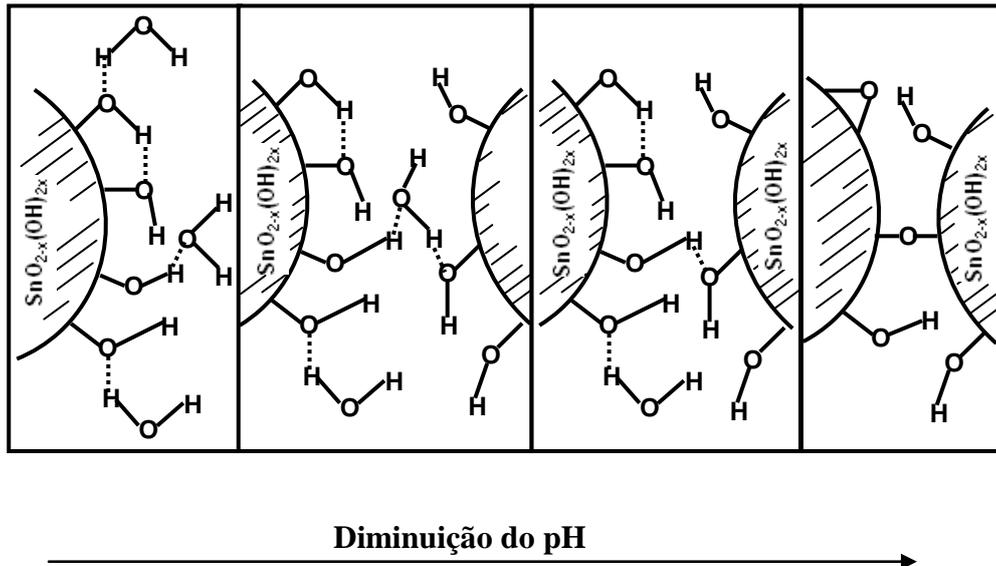


Figura 3. Esquema de formação de ligações cruzadas entre hidróxidos das partículas coloidais com a diminuição do pH (esquema adaptado de Hiratsuka *et al.*, (1992))

A reação entre os grupos hidroxila favorece a desidratação da superfície dos colóides e a formação de ligações químicas entre as partículas vizinhas formando agregados, o 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).

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DA TRANSIÇÃO ELETRÔNICA EM XEROGÉIS DE $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$ NA FORMA DE PASTILHAS

2.1 As técnicas de caracterização empregadas neste trabalho

A seguir são apresentados os princípios básicos das técnicas de caracterização a que as pastilhas de SnO_2 dopadas com érbio (denotada por $\text{SnO}_2:\text{Er}X\%$ neste trabalho, onde X é a porcentagem de dopagem) foram submetidas. Logo em seguida, são apresentados os procedimentos experimentais e os resultados obtidos a partir das análises dos dados.

2.2 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 amostra, durante o experimento, poderá ganhar ou perder massa dependendo das características da mesma. Caso sofra uma reação de decomposição, sendo um dos produtos da decomposição um gás volátil, a amostra perderá massa, assim como no caso de ocorrer 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 sua massa devido à formação de um produto em combinação com oxigênio. Todos esses processos termogravimétricos ocorrem com liberação ou ganho de calor pela amostra. Esses eventos de ganho ou liberação de calor, durante o

experimento de TG podem ser registrados por meio 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 da 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 em função da temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

2.3 Espectroscopia Molecular

O espectro molecular é composto de transições eletrônicas, rotacionais e vibracionais. Cada tipo de transição possui uma energia distinta correspondente na faixa do espectro eletromagnético. Assim as transições rotacionais se encontram na região das micro-ondas, as transições vibracionais na região do infravermelho e as transições eletrônicas na região do UV-visível do espectro eletromagnético. Portanto, as energias das transições eletrônicas são maiores do que aquelas relacionadas às transições vibracionais que por sua vez são maiores do que as energias envolvidas em transições rotacionais. As transições eletrônicas podem vir acompanhadas de transições vibracionais e rotacionais, enquanto as vibracionais podem ser acompanhadas das rotacionais. A existência de transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais é regida por regras de seleção. Estas regras estão associadas à probabilidade de ocorrência das transições. Em espectroscopia óptica estas probabilidades são normalmente identificadas pela intensidade das linhas espectrais.

2.3.1 Níveis vibracionais de energia para moléculas diatômicas

Para ocorrer vibração molecular é necessária a interação entre dois ou mais átomos, assim abordaremos aqui em linhas gerais a teoria para moléculas diatômicas e depois os conceitos para sistemas poliatômicos.

A vibração molecular pode ser descrita a partir da aproximação de Born-Oppenheimer (EISBERG; RESNICK, 1979). Nela as funções de onda dos núcleos e dos elétrons podem ser tratados separadamente considerando-se que a dinâmica das funções de onda eletrônicas é muito maior do que a dinâmica correspondente das funções de onda nucleares. De uma forma simplificada esta aproximação poderia ser descrita da seguinte forma: para os elétrons os núcleos são considerados como fixos. De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a energia potencial de uma molécula diatômica pode ser escrita como sendo:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots \quad (2.1)$$

onde, $x = R - R_0$ sendo R_0 a posição de equilíbrio do centro de massa da molécula.

Assumindo $V(0)=0$ e avaliando o potencial para o caso de pequenas oscilações, $\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 = 0$. De acordo com a aproximação harmônica, onde considera-se apenas termos de segunda ordem no deslocamento, podemos reescrever a energia potencial como um potencial parabólico, $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$, onde $k = \left(d^2V/dx^2\right)_0$.

O Hamiltoniano para uma molécula diatômica nas coordenadas do centro de massa é dado por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.2)$$

Sabe-se que solução do Hamiltoniano para um potencial parabólico consiste da solução de um oscilador harmônico, a energia dos níveis é dada por:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3)$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

Como resultado obtêm-se níveis de energia igualmente espaçados por $\hbar\omega$. Para deslocamentos maiores o truncamento da série de Taylor no termo quadrático leva a resultados incorretos. Assim, as moléculas diatômicas apresentam apenas um modo vibracional que é definido em função das massas dos dois átomos e também da constante k.

2.3.2 Oscilador anarmônico

Quando se trata de moléculas reais os termos desprezados desempenham um papel importante no caso de ocorrerem grandes deslocamentos dos núcleos em relação à posição de equilíbrio. O procedimento padrão para se introduzir a anarmonicidade ao potencial é resolver a equação de Schrödinger para um potencial mais próximo do real. Em geral o potencial escolhido para esse fim é o potencial de Morse descrito a seguir:

$$V(x) = hcD_e \left(1 - e^{-ax} \right)^2 \quad (2.4)$$

onde, $a = \left(\frac{k}{2hcD_e} \right)^{1/2}$.

O parâmetro D_e expressa a profundidade do poço. A equação de Schrödinger pode ser resolvida analiticamente fornecendo a seguinte de energia para os níveis vibracionais:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar \omega \chi_e \quad (2.5)$$

Onde $\omega \chi_e = a^2 \hbar / 2\mu$, $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ e χ_e é a constante de anarmonicidade. O termo subtrativo na equação da energia vai se tornando mais significativo à medida que v aumenta, o que corresponde a convergência dos estados excitados. Uma das características do potencial de Morse é que o número de estados ligados é finito, ou seja, existe um valor máximo que v pode assumir:

$$v_{\max} < \frac{hcD_e}{\hbar\omega/2} - \frac{1}{2} \quad (2.6)$$

Portanto a energia da posição de equilíbrio para o potencial de Morse é $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(1 - \frac{1}{2} \chi_e \right)$ e a energia de dissociação da molécula será hcD_0 . A relação entre a energia de dissociação e a profundidade do poço é expressa por: $D_0 = D_e - E_0/hc$. Apesar de melhor descrever o comportamento vibracional das moléculas diatômicas para energias de excitação mais altas o potencial de Morse também é apenas uma aproximação. A descrição que melhor se relaciona com os dados experimentais é dada por um potencial mais complexo que normalmente é resolvido computacionalmente.

2.3.3 Regras de seleção para transições vibracionais

Primeiramente será abordada a definição do momento de dipolo de transição para depois obtermos as regras de seleção para transições vibracionais. Para que haja uma transição seja ela eletrônica, vibracional ou rotacional, é necessário que ocorra uma perturbação da molécula do seu estado fundamental. Essa perturbação pode ser promovida pela incidência de radiação eletromagnética. As transições podem ocorrer devido à interação de dipolo elétrico, dipolo magnético, quadrupolo elétrico ou ainda quadrupolo magnético. Uma vez que as transições de dipolo elétrico são muito mais prováveis que as outras, podemos considerar que apenas elas ocorrem no que é conhecida como aproximação de dipolo elétrico. Tem-se então que o momento de dipolo de transição é o momento de dipolo envolvido numa transição promovida pela radiação eletromagnética. No caso de transições entre níveis vibracionais tem-se que o momento de dipolo de transição entre dois estados v e v' de um mesmo estado eletrônico pode ser escrito como $\langle \varepsilon, v' | \mu | \varepsilon, v \rangle$. Sendo assim temos que o elemento de matriz da matriz transição pode ser escrito como:

$$\mu_{v',v} = \langle v' | \mu | v \rangle, \quad (2.7)$$

onde μ é o momento de dipolo permanente da molécula quando esta se encontra no nível de energia ε e tem comprimento de ligação R . É compreensível que a transição entre dois níveis vibracionais esteja relacionada ao momento de dipolo da molécula, uma vez que com a mudança do estado vibracional a molécula, também muda seu comprimento de ligação levando a variação de seu momento de dipolo. Como o momento de dipolo varia com o comprimento da ligação entre os átomos, tem-se que:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_0 x^2 + \dots \quad (2.8)$$

onde μ_0 é o momento de dipolo quando o deslocamento é nulo. Sendo assim, os elementos de matriz podem ser descritos como:

$$\mu_{\nu',\nu} = \mu_0 \langle \nu' | \nu \rangle + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 \langle \nu' | x | \nu \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_0 \langle \nu' | x^2 | \nu \rangle + \dots \quad (2.9)$$

O primeiro termo à direita será nulo quando $\nu \neq \nu'$, logo a matriz transição é nula, caso μ não varie com o deslocamento. Assim, moléculas diatômicas homonucleares não sofrem transições vibracionais na aproximação de dipolo. Para pequenos deslocamentos é possível aproximar o momento de dipolo elétrico variando linearmente com o tamanho da ligação o que resulta a expressão: $\mu_{\nu',\nu} \approx \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 \langle \nu' | x | \nu \rangle$.

Para se chegar às regras de seleção podemos escrever as funções de onda em termos das autofunções do oscilador harmônico e usar as propriedades dos polinômios de Hermite como demonstra a equação seguinte (EISBERG; RESNICK, 1979):

$$yH_\nu(y) = \frac{H_{\nu+1}(y)}{2} + \nu H_{\nu-1}(y) . \quad (2.10)$$

y é proporcional ao deslocamento "x", logo: $x|\nu\rangle$ é uma combinação linear de $|\nu + 1\rangle$ e $|\nu - 1\rangle$, ou seja: $\langle \nu' | \mu | \nu \rangle = a \langle \nu' | \nu + 1 \rangle + b \langle \nu' | \nu - 1 \rangle$. Sendo assim temos que os elementos não nulos da matriz transição são aqueles em que $\Delta\nu = \pm 1$. Por consequência, os números de ondas das transições do oscilador harmônico que podem ser observadas segundo a aproximação de dipolo são dados por: $\tilde{\nu} = \frac{E_{\nu+1} - E_\nu}{hc} = \frac{\hbar\omega}{hc} = \frac{\omega}{2\pi c}$. O espectro vibracional de

uma molécula diatômica deveria, portanto, ser composto de uma única linha independente dos níveis envolvidos na transição. Entretanto, devido à anarmonicidade, aparecem no espectro

transições com diferentes números de onda. Considerando deslocamentos maiores tem-se que o oscilador harmônico não fornece uma boa descrição do problema. Deve-se então nesses casos considerar-se a anarmonicidade do potencial. Quando isso é feito, transições onde $\Delta\nu = \pm 2$ passam a ser permitidas.

2.3.4 Modos vibracionais para moléculas poliatômicas

Consideremos uma molécula formada por N átomos, disposta no espaço tridimensional. Sob a influência, por exemplo, da radiação eletromagnética, essa molécula pode sofrer uma transição e cada um dos N átomos da molécula pode se movimentar nas três direções dos eixos cartesianos x , y e z , o que implica em $3N$ modos distintos de movimentos associados aos três tipos possíveis de transições:

- a) vibracionais, nas quais os núcleos dos átomos mudam de posição constantemente devido a mudanças das distâncias de ligação ou nos ângulos de ligação;
- b) rotacionais, que implicam mudanças na posição dos átomos da molécula devido a rotações sobre eixos definidos;
- c) translacionais, devido a movimentos de translação da molécula como um todo.

Uma molécula linear qualquer terá três modos rotacionais (rotações em cada um dos eixos x , y e z), e também outros dois movimentos translacionais. Isso define então que uma molécula linear possui $3N - 5$ modos normais de vibração. Para uma molécula que não seja linear, existirão $3N - 6$ movimentos vibracionais, uma vez que haverão três modos translacionais possíveis. Por exemplo, para uma molécula diatômica genérica AB , cuja ligação química está definida sobre um eixo do sistema de coordenadas, haverá um total de $3N - 5$ ($3 \times 2 - 5 = 1$) modos vibracionais, o que permite dizer que moléculas desse tipo apresentam apenas um modo vibracional possível relativo à variação da distância de ligação

entre os dois átomos durante a vibração. Para uma molécula constituída por mais de dois átomos, uma molécula genérica linear ABC, haverá 4 modos vibracionais e se a mesma não for linear, haverá apenas três modos vibracionais possíveis.

2.3.5 Espectroscopia no infravermelho

A teoria descrita acima objetiva ser um auxílio para compreensão dos espectros vibracionais de espectroscopia por absorção no infravermelho.

Quando irradiada com radiação eletromagnética na região do infravermelho, uma molécula pode absorver essa radiação passando a um estado vibracional excitado. Analisando o feixe de excitação após a passagem pela amostra é possível identificar quais os modos vibracionais foram excitados e a partir disso descobrir quais são as ligações presentes nas moléculas constituintes do sistema. Em geral o resultado analisado é a transformada de Fourier dos dados coletados, nesse caso o espectrômetro é chamado de FTIR onde, FT vem de *Fourier Transform*.

Essa técnica é bastante utilizada na identificação de estruturas orgânicas. A figura 4 indica onde se encontra a maioria das vibrações associadas a ligações frequentemente presentes em compostos orgânicos. As transições mais comuns das moléculas se localizam na região chamada impressão digital. Esta região é onde aparece a maioria das ligações simples entre carbonos (C-C). Essa banda se encontra entre 1000-1500 cm^{-1} . A unidade utilizada pela espectroscopia para representar energia é cm^{-1} . Ela representa número de comprimentos de onda por unidade de distância, isto é, $1 / \lambda$ onde λ é o comprimento de onda. Um número de onda pode ser convertido em energia quântica E , em **Joule**, ou em frequência ν (Hz), de acordo com a relação:

$$E = hc\tilde{\nu} = 1.9865 \times 10^{-23} \text{ J cm} \times \tilde{\nu} = 1.2398 \times 10^{-4} \text{ eV cm} \times \tilde{\nu},$$

$$\nu = c\tilde{\nu} = 2.9978 \times 10^{10} \text{ Hz cm} \times \tilde{\nu}.$$

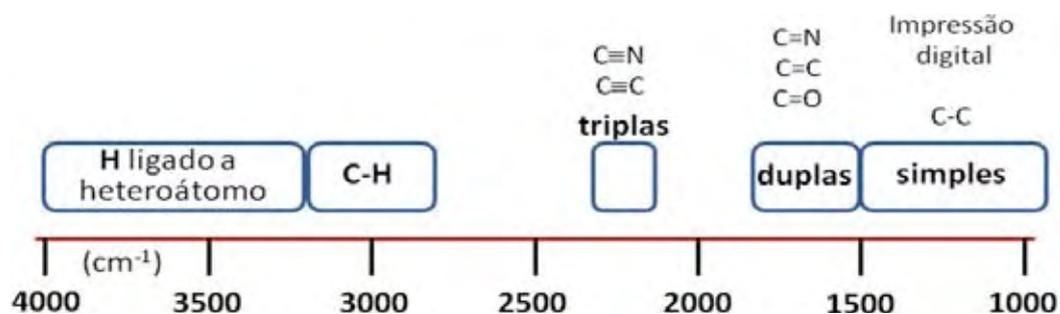


Figura 4. Espectro infravermelho localizando as transições vibracionais de moléculas orgânicas.

2.3.6 O espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman

Em 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* (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Suponhamos 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 qualquer. Posteriormente a molécula pode efetuar uma transição para um estado de energia mais alta que o estado inicial emitindo um fóton de energia $h\nu_f$, tal que, $h\nu_f < h\nu_i$. Por conservação de energia, a diferença $h\nu_i - h\nu_f = h\nu$ excita a molécula para um nível de energia vibracional mais alto, ou seja, o fóton perde energia durante o processo de

emissão caracterizando um espalhamento inelástico de luz conhecido como, **espalhamento Stokes**. Por outro lado, 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 energia vibracional da molécula foi convertida em energia do fóton espalhado. Este espalhamento é conhecido como **espalhamento anti-Stokes**. A Figura 5 a seguir mostra o esquema dos processos de espalhamento Stokes e anti- Stokes.

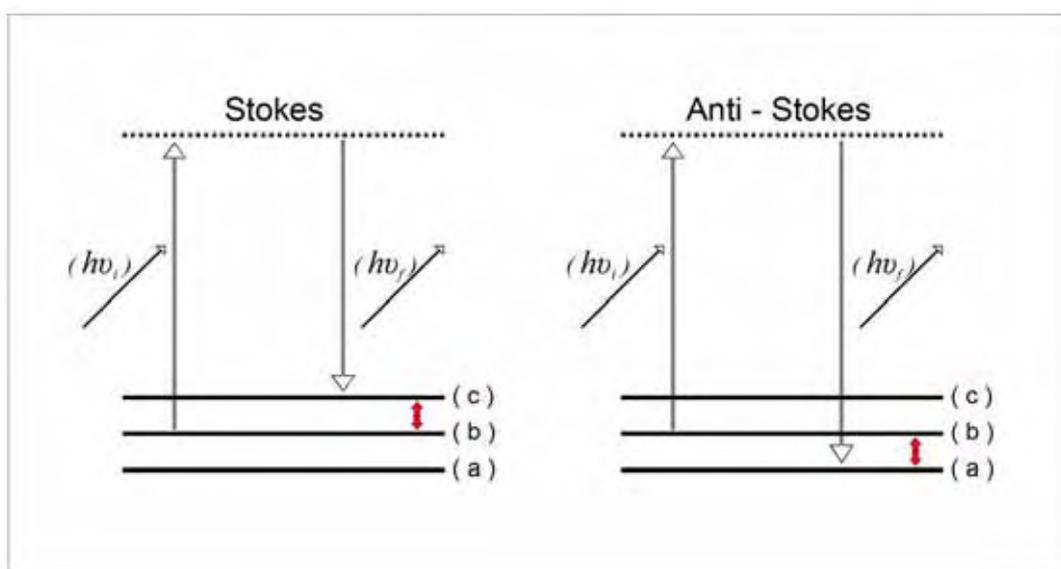


Figura 5. Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.

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. A variação da energia do fóton incidente irá fornecer informações tanto sobre os modos normais de vibração quanto os de rotações das moléculas, no entanto para este trabalho interessa apenas o espectro Raman vibracional.

2.3.7 Polarizabilidade do sistema

A capacidade de indução de um dipolo elétrico é chamada de polarizabilidade e a ela são relacionadas muitas das propriedades da matéria como, por exemplo, o índice de refração e a capacidade de uma substância espalhar luz não polarizada. As regras de seleção para as transições Raman são baseadas em aspectos da polarizabilidade da molécula. As regras de seleção Raman rotacionais, por exemplo, estão relacionadas com rotações do elipsóide de polarizabilidade que é descrita por um tensor simétrico, e dessa forma, é possível encontrar um sistema de eixos ortogonais em que se pode escrever o momento de dipolo induzido como sendo (EISBERG; RESNICK, 1979):

$$\vec{\mu} = \alpha_{x'x'} E_{x'} \hat{x}' + \alpha_{y'y'} E_{y'} \hat{y}' + \alpha_{z'z'} E_{z'} \hat{z}' \quad (2.11)$$

As moléculas são classificadas de acordo com as componentes da polarizabilidade. Para molécula esférica $\alpha_{x'x'} = \alpha_{y'y'} = \alpha_{z'z'}$, para molécula simétrica $\alpha_{x'x'} = \alpha_{y'y'} \neq \alpha_{z'z'}$ e para molécula assimétrica $\alpha_{x'x'} \neq \alpha_{y'y'} \neq \alpha_{z'z'}$.

2.3.8 Modelo para a polarizabilidade

Se ω é a frequência da radiação incidente, $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, e considerando que a polarizabilidade varia de α_{\min} a um α_{\max} com frequência ω_v resultante de uma rotação ou de uma vibração, e que α é a polarizabilidade média, temo que o momento de dipolo de uma molécula pode ser dado pela equação (EISBERG; RESNICK, 1979):

$$\mu(t) = \left(\alpha + \frac{1}{2} \Delta\alpha \cdot \cos \omega_v t \right) \cdot E_0 \cos \omega t. \quad (2.12)$$

Da eq. (2.12) obtemos que,

$$\mu(t) = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 [\cos(\omega + \omega_v)t + \cos(\omega - \omega_v)t], \quad (2.13)$$

onde $\Delta\alpha = \alpha_{m\acute{a}x} - \alpha_{m\acute{i}n}$.

Da eq. (2.13) verifica-se que o momento de dipolo induzido apresenta três componentes: ω , $\omega + \omega_v$ e $\omega - \omega_v$. Na primeira, a frequência incidente não sofre deslocamento, essa é a linha Rayleigh do espectro (espalhamento elástico). As outras duas apresentam um deslocamento na frequência do fóton incidente, originando as linhas Anti-Stokes, $(\omega + \omega_v)$, e Stokes, $(\omega - \omega_v)$, do espectro. Só é possível observar as frequências Raman se $\Delta\alpha \neq 0$, ou seja, as transições Raman rotacionais só podem ocorrer se a molécula for anisotrópica e no caso, as transições Raman vibracionais exigem que a polarizabilidade se altere devido a vibrações da molécula e para que uma rotação seja vista no espectro Raman ela deve fornecer: $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ e $\Delta K = 0$ (EISBERG; RESNICK, 1979).

2.3.9 Regras de seleção Raman vibracional para moléculas diatômicas

As regras de seleção para o espectro Raman vibracional impõem que a polarizabilidade molecular varie com a separação internuclear, que é o caso de todas as moléculas diatômicas seja ela homo ou heteronucleares. As regras de seleção são definidas

pela interação do campo eletromagnético com a molécula que nesse caso é dado pela seguinte expressão:

$$\mu_{v',v} = \langle \varepsilon, v' | \mu | \varepsilon, v \rangle = \langle \varepsilon, v' | \alpha | \varepsilon, v \rangle \varepsilon \quad (2.14)$$

Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer é possível separar as funções eletrônicas das vibracionais, logo: $\alpha(x) = \langle \varepsilon | \alpha | \varepsilon \rangle$, expandindo a polarizabilidade em uma série de Taylor chegamos a eq. (2.15).

$$\begin{aligned} \mu_{v',v} = \langle v' | \alpha(0) + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dx^2} \right)_0 x^2 + \dots | v \rangle \varepsilon = \\ \alpha(0) \langle v' | v \rangle \varepsilon + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 \langle v' | x | v \rangle \varepsilon + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\alpha}{dx^2} \right)_0 \langle v' | x^2 | v \rangle \varepsilon + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

O primeiro elemento de matriz é nulo quando $v' \neq v$, logo: $\mu_{v',v} \approx \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 \langle v' | x | v \rangle \varepsilon$

e o elemento de matriz encontrado é $\Delta v = \pm 1$. Assim, as transições $\Delta v = -1$ fornecem as linhas Stokes do espectro, enquanto as transições $\Delta v = +1$ fornecem as linhas anti-Stokes (essas são mais incomuns, porque a maioria das moléculas encontram-se inicialmente em $v = 0$). No caso de moléculas poliatômicas temos que o mesmo raciocínio é válido aqui, cada ligação é tratada como um oscilador distinto acoplado a outros osciladores.

Dois fatores podem levar a não visualização de uma transição vibracional no espectro Raman: a primeira é por razões de simetria, pois a luz incidente pode não ser capaz de induzir transições entre os níveis de certos modos vibracionais, que são os modos inativos do Raman. Em segundo, dois ou mais modos Raman ativos podem ter a mesma diferença de

energia entre seus níveis vibracionais, logo eles vão fornecer o espalhamento Raman na mesma frequência, fazendo com que seja impossível a distinção entre eles.

2.3.10 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares. Para se obter um espectro Raman alguns critérios devem ser obedecidos, como: o diâmetro das moléculas deve ser bem menor que o comprimento de onda incidente $d_p \ll \lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Todas as moléculas devem estar sobre efeito de um campo elétrico homogêneo incidente E_{inc} . e a luz incidente v_{in} deve ser monocromática. Como exemplo, utilizaremos o SnO_2 .

O SnO_2 possui um sistema cristalino tetragonal e uma estrutura do tipo rutilo, a mesma do mineral cassiterita. Sua cela unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio, conforme já mostrado na figura 1, do capítulo 1. Cada átomo do metal está situado entre seis átomos de oxigênio que formam aproximadamente 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 O^{2-} e do íon Sn^{4+} são 1,40 e 0,71 Å, respectivamente. Os seis 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, 1970):

$$\begin{aligned} \Gamma = & \Gamma_1^+(A_{1g}) + \Gamma_2^+(A_{2g}) + \Gamma_3^+(B_{1g}) + \Gamma_4^+(B_{2g}) + \Gamma_5^-(E_g) + 2\Gamma_1^-(A_{2u}) \\ & + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 4\Gamma_5^+(E_u) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Dos 18 modos vibracionais, dois são ativados no infravermelho (o A_{2u} e o triplo degenerado E_u), quatro 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 pela espectroscopia 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 duplo degenerado E_g é na direção do eixo c (DIÉGUEZ *et al.*, 2001).

2.3.11 Comparação entre absorção no infravermelho e espalhamento Raman

A seguir, são apresentadas as diferenças entre as técnicas de absorção no infravermelho e espalhamento Raman e também as vantagens que uma técnica apresenta em relação à outra. A figura 6 apresenta um espectro de absorção no Infravermelho (IV) e Raman conjuntos para uma amostra de 2,5 Diclorofenilcetona. Como podemos observar, as intensidades dos modos normais de vibração variam de uma técnica para outra, isso se deve as diferentes regras de seleção que se aplicam a cada uma das técnicas espectroscópicas. Devido a essas diferenças, essas técnicas espectroscópicas são consideradas complementares (BARALDI, C., *et al.*, 2013).

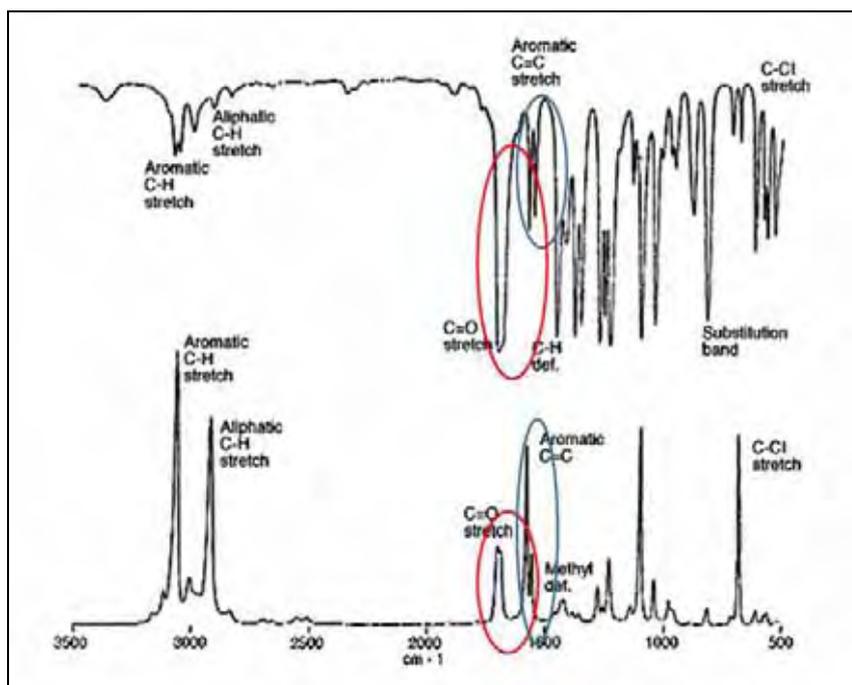


Figura 6. Espectro superior: IV de uma amostra de 2,5 Diclorofenilcetona. Espectro inferior: espectro Raman para a mesma amostra. Assinalado em azul está o estiramento C=C para os carbonos aromáticos, em vermelho o estiramento C=O (LAMBERT, A.G., DAVIES, P. B e NEIVANDT, D. J., 2005)

Ambas as técnicas podem ser utilizadas na identificação qualitativa dos constituintes de uma amostra. Contudo uma vez que a absorção IV baseia-se na excitação direta dos modos vibracionais, a intensidade do sinal obtido é maior para essa espectroscopia o que torna a detecção desses modos mais simples, não necessitando ser amplificado antes de chegar ao detector.

Por outro lado, para se fazer uma análise quantitativa do sistema, a espectroscopia Raman é a técnica mais adequada, uma vez que intensidade do sinal Raman varia linearmente com a concentração da amostra analisada. Ambas as técnicas podem ser aplicadas tanto para análise de sólidos quanto de líquido. Sendo a absorção no IV mais aplicada no estudo de líquidos enquanto a espectroscopia Raman na investigação de amostras sólidas.

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 400 mW foi usado para excitar a amostra.

2.4 Fotoluminescência

Há dois tipos distintos de fotoluminescência, a fluorescência e fosforescência. Qual das duas situações luminescentes ocorrem, fluorescência ou fosforescência depende da natureza do estado excitado envolvido na emissão. Em estados excitados singletos, o elétron no orbital excitado apresenta *spin* oposto ao elétron presente no orbital fundamental. Assim, o retorno desse elétron ao estado fundamental não viola a regra de *Pauli* e ocorre rapidamente através da emissão de um fóton.

A fluorescência, geralmente provém de substâncias orgânicas que possuem ligações duplas conjugadas. Nesse tipo de moléculas o *gap* de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é da ordem de 1 eV. Assim, a energia necessária para excitar a molécula não a dissocia. No caso de moléculas que não apresentam ligações π , o *gap* de energia pode ser da ordem de 10 eV, e essa energia é suficiente para dissociar a molécula.

As taxas de emissão de fótons na fluorescência (emissão de um estado excitado singlete) são da ordem de 10^8 s^{-1} . O inverso da taxa de decaimento é o tempo de vida do estado excitado, ou apenas tempo de vida. Ele também é definido como o tempo médio entre a excitação do material e seu retorno ao estado fundamental, dessa forma o tempo de vida característico dessa emissão é de aproximadamente 10 ns.

A fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado excitado tripleto, no qual o elétron no orbital excitado possui a mesma orientação de *spin* que o elétron presente no

estado fundamental. Essas transições são proibidas por *spin* e portanto, apresentam taxas de emissão lentas ($10^3 - 1 \text{ s}^{-1}$) o que resulta em tempos de vida longos da ordem de microsegundos podendo chegar a milissegundos. A fosforescência pode não ocorrer à temperatura ambiente devido aos vários processos de desativação do estado excitado que competem com a emissão. A desativação do estado excitado pode ocorrer devido a decaimentos não radiativos ou a processos de supressão da luminescência (*quenching*). A figura 7 ilustra a emissão em função do tempo para ambos os casos (ATKINS, 1999).

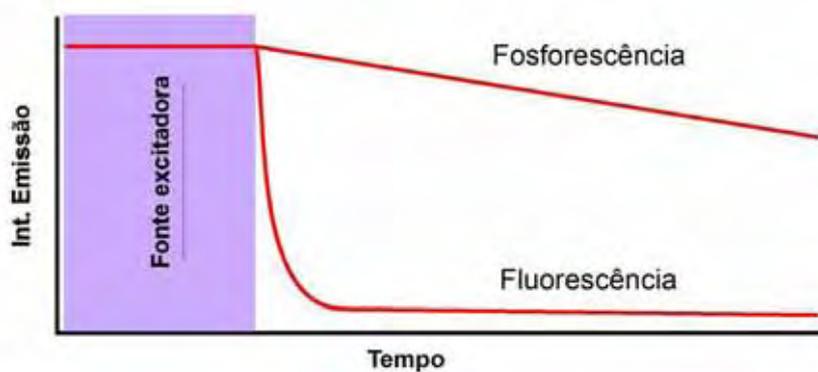


Figura 7. Decaimento da fosforescência e fluorescência após a fonte excitadora ter cessado (adaptado de Atkins, 1999).

2.4.1 Mecanismos de Excitação e de Emissão

O diagrama de *Jablonski*, a seguir, descreve os estados eletrônicos e vibracionais moleculares e a ocorrência dos possíveis processos após a absorção de luz por uma molécula. Os estados descritos pela letra “S” são singletos, nos quais os elétrons possuem *spins* anti-paralelos, e aqueles descritos pela letra “T” são tripletos, nos quais os elétrons possuem *spins* paralelos. Após a absorção da luz uma molécula sai de seu estado fundamental e passa para um estado excitado, sendo um processo considerado instantâneo (femtosegundos) sem o deslocamento dos núcleos envolvidos, dessa forma as transições são denominadas “verticais”.

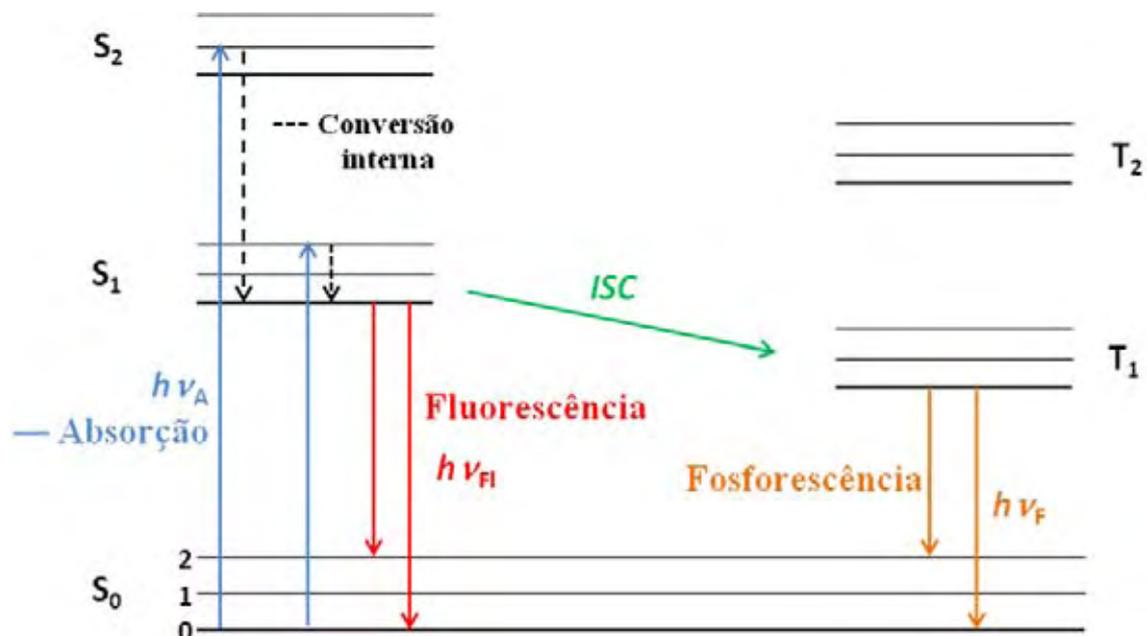


Figura 8. Diagrama de Jablonski com as possíveis transições em que cada processo (adaptado de Lakowicz, J. R., 1999)

Quando uma molécula é irradiada por luz que contém fótons com energia equivalente a diferença de energia entre o estado fundamental e um estado eletrônico de mais alta energia, ocorre o fenômeno de absorção. A diferença de energia entre o estado fundamental e qualquer outro estado eletrônico é grande quando comparado com a energia térmica, o que torna impossível a população de um estado de mais alta energia através de flutuações térmicas. Além disso, dada a proximidade entre os níveis vibracionais e a rapidez em que ocorre a absorção de um fóton, logo após a absorção de luz, a molécula encontra-se num estado excitado eletrônico e vibracional. No entanto, em se tratando de sistemas em fases condensadas (por exemplo, sólidos), ocorre uma rápida relaxação vibracional para o estado vibracional de mais baixa energia dentro do estado eletrônico excitado. Devido à velocidade do processo de relaxação tem-se que, em geral, a emissão ocorre a partir do estado vibracional de mais baixa energia.

A volta da molécula ao estado fundamental pode ocorrer de maneira radiativa ou não-radiativa, e mediante transições em que há variações ou não de *spins*. O fenômeno de fluorescência é o decaimento radiativo que ocorre entre transições eletrônicas em que não há mudança de *spin*. Esse processo ocorre em intervalos de tempo de 10^{-9} s a 10^{-6} s e compete com o processo não-radiativo conhecido como conversão interna. Essa “conversão interna” é a conversão de energia eletrônica em energia vibracional que é transferida sob a forma de calor para o meio externo. A probabilidade de ocorrência de cada um dos processos depende da diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos. Quanto mais energética é a transição, maior a probabilidade de ocorrência de fluorescência. À medida que o comprimento de onda de emissão se torna menos energético a probabilidade de conversão interna aumenta.

Outro tipo de transição é a que envolve a mudança de *spin*, essa transição é proibida pelas regras de seleção em primeira ordem, mas pode ocorrer quando átomos pesados fazem parte da estrutura molecular. Isso porque esses átomos fazem com que haja uma forte interação *spin-órbita* do núcleo com os elétrons o que permite que esse tipo de transição (singleto-triplete / triplete-singleto) ocorra. Apesar dos átomos pesados facilitarem as transições entre estados singletos e tripletos (chamados *intersystem crossing (ISC)*), as taxas de decaimento radiativo (fosforescência) do estado triplete para o estado fundamental singleto são muitas ordens de grandeza menor que o decaimento singleto-singleto, o que resulta em tempos de vida muito mais longos para fosforescência, por centenas de segundos. Devido ao baixo coeficiente de extinção da transição do estado fundamental singleto para o estado excitado triplete, a excitação direta singleto-triplete praticamente não ocorre. Os estados excitados singletos são mais energéticos que os tripletos, dessa forma, quando uma emissão é oriunda de *intersystem crossing* ela é deslocada para comprimentos de onda maiores em relação à excitação, conforme apresentado na figura 8. As perdas devido ao acoplamento vibracional têm maior probabilidade de ocorrência em emissão menos

energética, aumentando as chances de uma transição *intersystem crossing* não-radiativa. A transição *ISC* singleto-triplete é sempre não radiativa, enquanto a triplete-singleto pode ser radiativa (fosforescente), ou não.

2.4.2 Luminescência de íons terras-raras na matriz de SnO₂

SnO₂ pode ser usado em dispositivos ópticos como por exemplo em telas de LCD (*liquid crystal display*), onde é necessário uma camada transparente e condutora de SnO₂ entre o cristal líquido e o vidro, assim a função do SnO₂ é conduzir a eletricidade até a camada de cristal líquido para que o mesmo direcione o feixe de luz e possa formar a imagem (YOUNG-GU *et al.*, 2012). Neste caso, SnO₂ é dopado com o elemento químico índio ou flúor para aumentar sua condutividade elétrica. Por outro lado, quando dopado com íons terras-raras, estes podem atuar como sítios fotoluminescentes tanto quando localizados num sítio substitucional ou no contorno de grão da matriz de SnO₂ (RIBEIRO; PULCINELLI; SANTILI, 1992). Associando a transparência da matriz SnO₂ e as características luminescentes do íon dopante Er³⁺, espera-se contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente a de amplificadores ópticos (ARJMAND; AHMADI; KARIMI, 2012).

Em seu estado trivalente, íons terras-raras exibem luminescência por meio de transições intraconfiguracionais 4*f*. A posição do espectro largo destas transições independem da matriz hospedeira (COFFA *et al.*, 1994; CASTANEDA-CONTRERAS *et al.*, 2006), ou seja, há emissão similar dos íons Er³⁺ estando em qualquer tipo de matriz. Contudo o espectro fino é influenciado pela estrutura da matriz hospedeira devido à influência do campo elétrico fraco (*E*) da matriz no desdobramento dos níveis *Stark*. Os elétrons das camadas 4*f* do íon Er³⁺ 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 1540 nm é de grande interesse, pois coincide com o mínimo de absorção óptica de fibras ópticas a base de sílica (COFFA *et al.*, 1994). As fibras ópticas operam em comprimentos de onda em torno de 800 nm, 1300 nm e 1550 nm correspondendo às três janelas de comunicação óptica. A emissão do érbio em torno de 1540 nm pertence à terceira janela (CASTANEDA-CONTRERAS *et al.*, 2006). Num sistema convencional de transmissão de sinais, ao longo do caminho óptico há uma certa perda da eficiência que deve ser recuperada por meio 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). Assim sendo, a opção por se trabalhar com SnO_2 dopado com o íon terra-rara Er^{3+} surgiu como decorrência natural desta possibilidade de se desenvolver conhecimento que ajude numa futura utilização deste material para a confecção de dispositivos para a indústria de comunicação via fibra óptica. Além disso, conforme será visto mais abaixo, o Er^{3+} tem diversas transições que também podem ser usadas para diversas utilizações, entre elas os dispositivos eletroluminescentes.

Morais, (2008) avaliou as propriedades ópticas dos íons de Er^{3+} em SnO_2 . 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 328 nm (*bandgap* da matriz de SnO_2), ocorrem máximos em 1512, 1525, 1543, 1562 e 1578 nm. Todas essas linhas

correspondem à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Sob excitação a 524 nm, o espectro é bem diferente do anterior, sendo alargado, com um pico bem definido em 1525 nm (MORAIS *et al.*, 2002; 2006). 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.

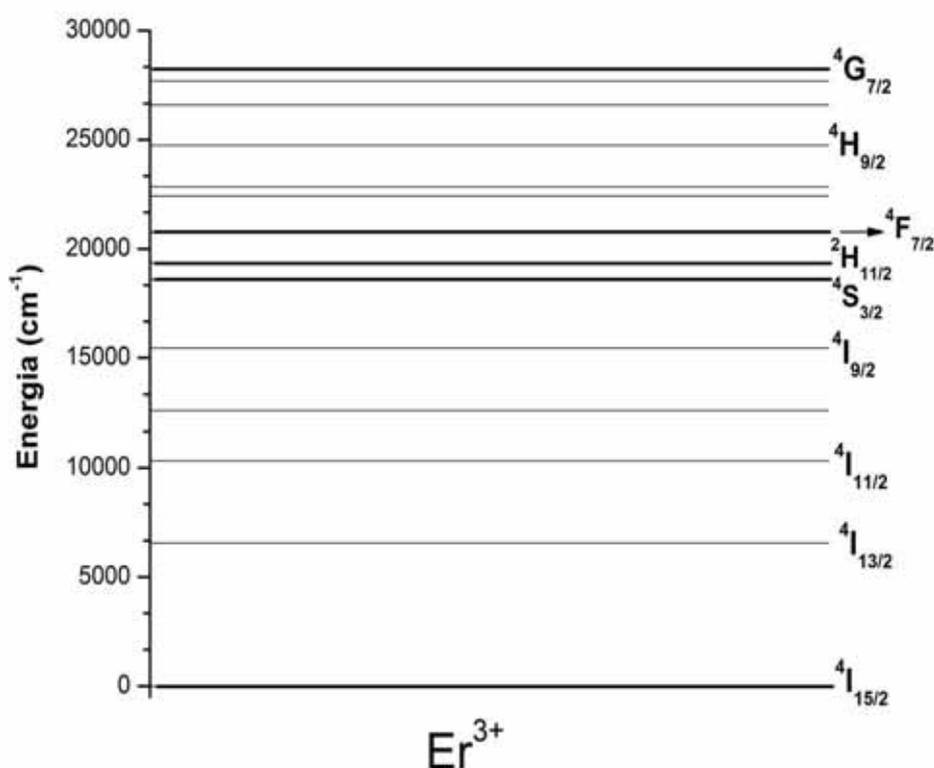


Figura 9. Diagrama dos níveis de energia para o íon Er^{3+} (adaptado de Morais *et al.*, 2002).

Filmes finos de SnO_2 dopados com o íon Er^{3+} obtidos por *dip-coating*, também apresentam alta resistividade, da ordem de 10^6 ohm.cm para amostras altamente dopadas (MORAIS *et al.*, 2002; MORAIS *et al.*, 2004), enquanto filmes não dopados de SnO_2 apresentam resistividade bem inferior a essa, cerca de cinco ordens de grandeza menor. O aumento da resistividade está ligado 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,

contribuindo assim para o aumento da resistividade da amostra (MORAIS *et al.*, 2005). Por outro lado, a dopagem com érbio inibe o crescimento dos cristalitos de SnO₂, o que também contribui para o aumento da resistividade da amostra. Estes filmes finos são formados por pequenos cristalitos, que dependendo da concentração do dopante érbio e da temperatura de tratamento térmico podem variar de tamanho entre 3 a 7 nm. A existência de uma barreira de potencial intergranular e a grande quantidade de cristalitos dificultam o movimento do elétron de um grão para outro, diminuindo a mobilidade eletrônica, e originando um aumento da resistividade. No entanto, este assunto será abordado mais detalhadamente no capítulo 4 juntamente com os resultados de caracterização elétrica dos filmes finos de SnO₂ dopados com érbio. Sendo assim, nas seções seguintes deste capítulo, será feita uma breve abordagem sobre as propriedades ópticas do íon Er³⁺.

2.4.3 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; RESNICK, 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 (EISBERG; RESNICK, 1979), que reduz o caso do átomo multieletrônico para as contribuições do átomo monoelétrônico, um elétron perto do núcleo não está sujeito à 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 por meio dos números n e l de todos os elétrons (EISBERG; RESNICK, 1979).

Apesar de neste primeiro passo, podermos entender o comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico, 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 os elétrons. Para o entendimento do comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico, devemos considerar também 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 $\mathbf{S} = \sum s_i$. Da mesma forma, os momentos angulares de orbitais individuais l_i se acoplam formando um momento orbital total $\mathbf{L} = \sum l_i$. Devido à 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 L e S (L_{\max} e S_{\max}) tem a menor energia (primeira parte da regra de *Hund*) (EISBERG; RESNICK, 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 S e 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 10, abaixo, 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 $S_{\max} = 3/2$ ($^{2S+1}\mathbf{L} = ^{2(3/2)+1}\mathbf{L} = ^4\mathbf{L}$ e $L = 6 = \text{I}$, portanto ^4I). Devido à interação *spin-órbita* o nível ^4I se divide então em quatro multipletos: $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{9/2}$. Como o orbital $4f$ está preenchido mais da metade de sua capacidade, da segunda parte da regra de *Hund* o nível fundamental é o $^4\text{I}_{15/2}$ (com $J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max} = 6 + 3/2 = 15/2$). A emissão em torno de 1500 nm é devida a transição do primeiro nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ ao fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ (CALERO, 2000).

2.4.4 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 desdobramento 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). A figura 10 apresenta um diagrama para os níveis de energia do íon Er^{3+} para diferentes tipos de interações.

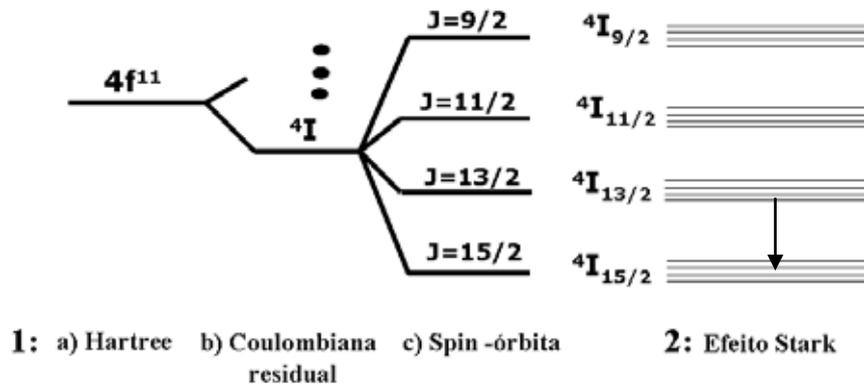


Figura 10. 1: Níveis de Energia para o íon Er^{3+} . (a) A energia do estado 4f da teoria de Hartree, é corrigida pelas interações: (b) Coulombiana Residual e (c) interação *spin-órbita*. 2: Efeito *Stark*, (adaptado de Calero, 2000). Os três pontos em (b) representam o desdobramento de outros níveis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

Para as medidas de fotoluminescência realizadas na região do infravermelho, foi utilizado um laser de argônio (Ar^+), sintonizado na linha 488 nm, e o sinal foi detectado por meio 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 triplo modelo

Jobin-Yvon model T64000 foi usado para a análise do sinal emitido. Um diagrama esquemático da montagem experimental é mostrado na figura 11.

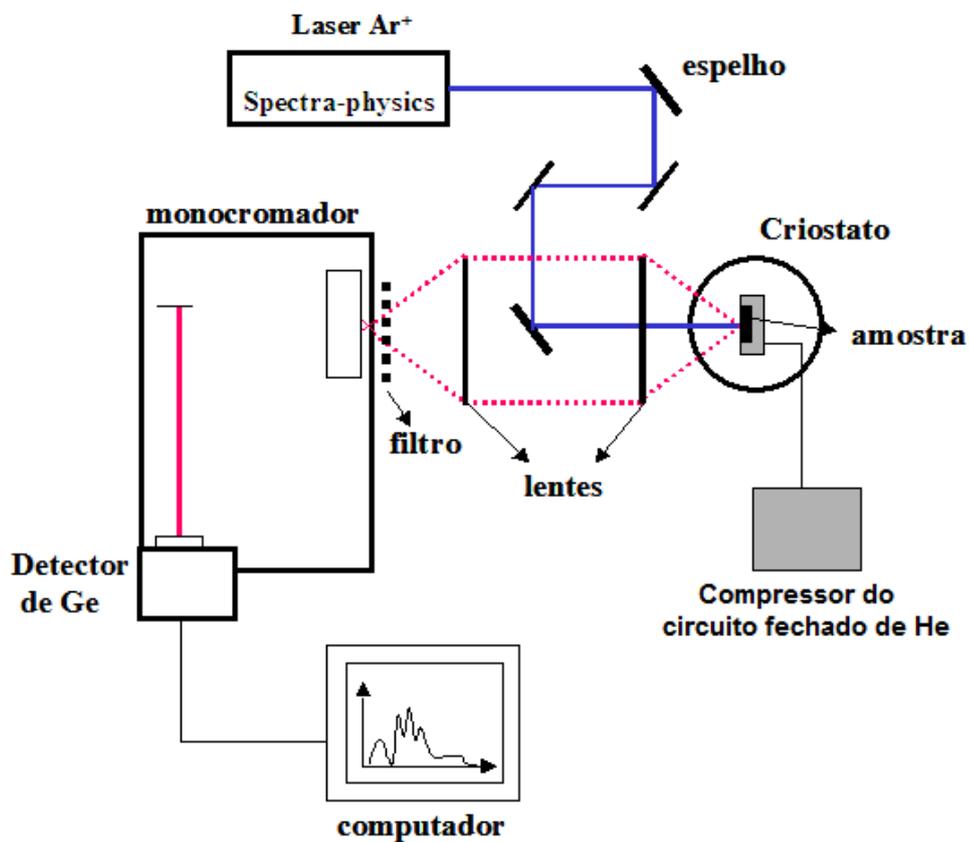


Figura 11. Sistema de medidas de luminescência para investigação das amostras de SnO₂ dopada com érbio e pHs modificados.

2.5 Resultados

A figura 12 apresenta medidas de TG/DTA para pós de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,03\%$ obtidos de suspensões coloidais com três pHs diferentes.

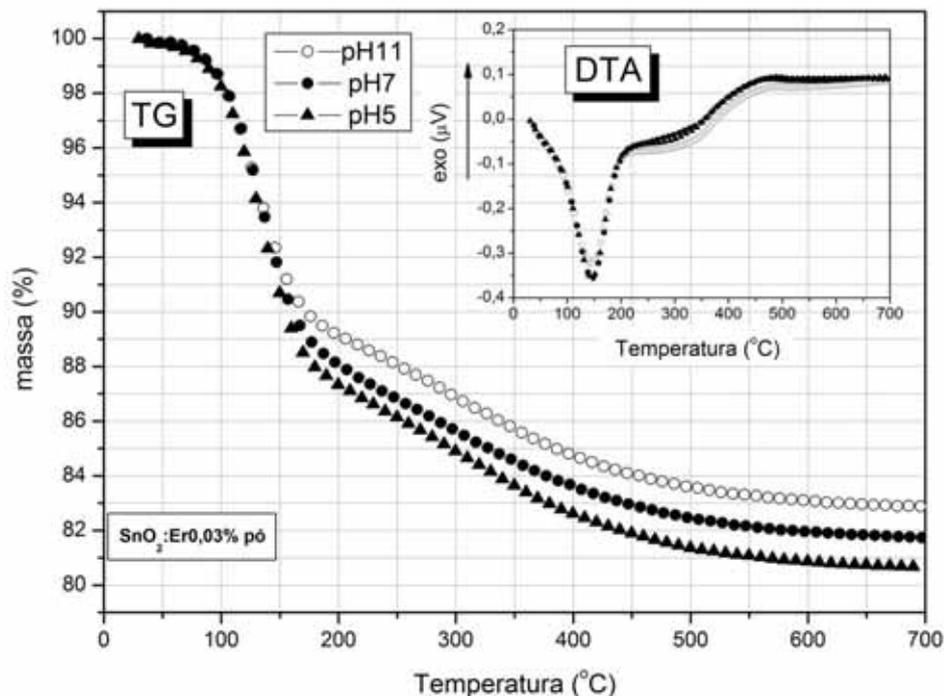


Figura 12. Curvas de TG para amostras de pó de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,03\%$ com pHs 5, 7 e 11. Detalhe: Curvas de DTA referentes às mesmas amostras.

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 à evaporação da água adsorvida quimicamente na superfície e nos defeitos tridimensionais (poros) do grão de SnO_2 (MASUDA; OHJI; KATO, 2012), sendo este um processo endotérmico com pico em 150 °C, observado no espectro de DTA (ZHANG, GAO, 2004; LIU, *et al.*, 2005). Depois ocorre perda de massa de maneira mais amena, porém contínua até 700 °C para todas as amostras. Essa segunda perda de massa está relacionada à condensação de grupos Sn-OH (ZHANG, GAO, 2004) e eliminação de espécies O^- e O_2^- do SnO_2 (LIU *et al.*, 2005).

A amostra de pó com maior perda de massa é aquela com pH 5, seguido da amostra de pó com pH 7, e por último do pó com pH 11 de acordo com a figura 12. Assim, a amostra com maior perda de massa estaria eliminando mais água e espécies de oxigênio (O^- e O_2^-), o que poderia gerar maior número de defeitos do tipo vacância de oxigênio.

Esta diferença de perda de massa entre as amostras, também pode estar relacionada com a formação de aglomerados maiores na suspensão coloidal de SnO_2 . A suspensão coloidal com pH básico possui aglomerados ligeiramente menores em relação à suspensão coloidal com pH ácido. Isto porque o pH ácido leva à formação de ligações cruzadas entre nanopartículas coloidais adjacentes (Sn-O-Sn) provocando a coalescência das mesmas e consequente formação de aglomerados, que podem dar origem a uma maior quantidade de poros internos. Assim, esses aglomerados de nanopartículas (originadas por ligações cruzadas) estariam com uma quantidade de poros mais elevada (MASUDA; OHJI; KATO, 2012), aumentando a retenção de água o que explicaria a maior perda de massa pela amostra de pH 5 no espectro de TG. A figura 13 apresenta o esquema de formação de aglomerados e dos defeitos tridimensionais relacionados (poros) entre as nanopartículas de SnO_2 em suspensão aquosa.

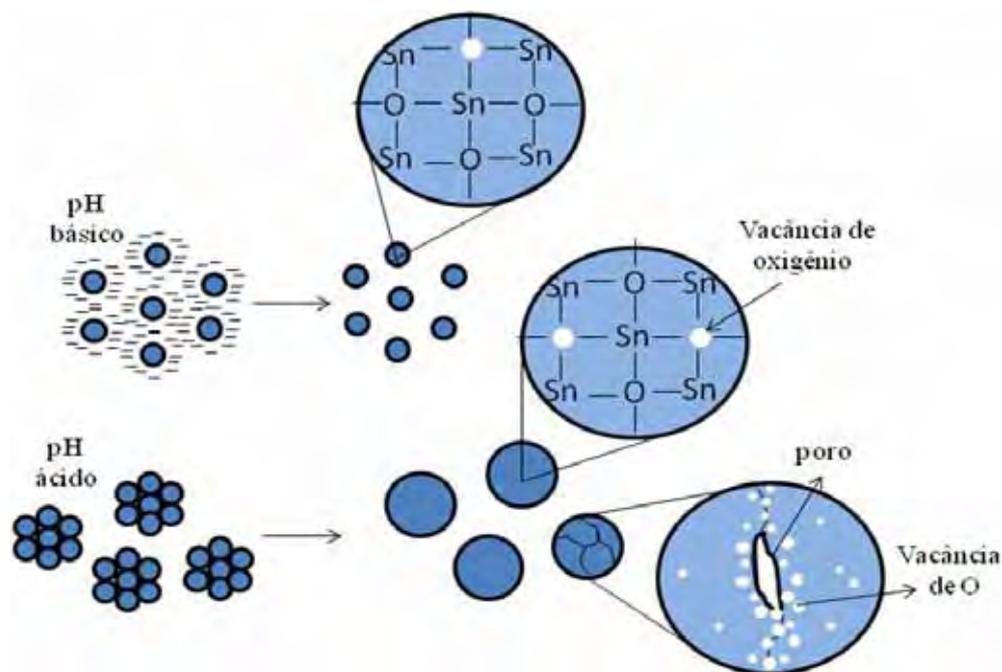


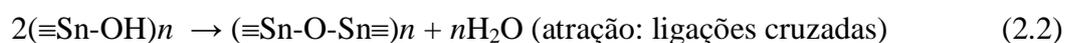
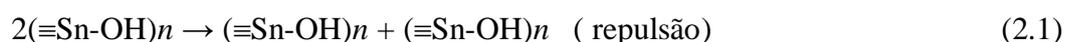
Figura 13. Representação da interação entre as nanopartículas coloidais em meio básico e meio ácido

De acordo com a figura 13, o pH ácido da suspensão coloidal estaria originando aglomerados maiores devido a atração entre as partículas coloidais. A maneira como essas nanopartículas se unem pode gerar defeitos tridimensionais entre as fronteiras de ligação, ou seja, os poros. Por outro lado, a deficiência de ligações químicas entre as fronteiras das nanopartículas, também seria responsável pela geração de maior número de defeitos pontuais do tipo vacância de oxigênio no SnO_2 . Isso explicaria o fato de amostras de filmes finos de SnO_2 , obtidas de suspensões com pHs levemente ácidos, possuírem maiores condutividades elétricas, já que vacâncias de oxigênio na rede de SnO_2 são doadores de elétrons (XU *et al.*, 2012). Assim, quanto maior o número de vacâncias de oxigênio na matriz de SnO_2 , maior poderá ser a sua condutividade elétrica.

Para amostras de filmes finos de SnO_2 , obtidos a partir de suspensões coloidais em diferentes pHs, foram encontrados valores de energia de ativação de 67 meV, 89 meV, 135 meV e 140 meV para os filmes com pHs 6, 7, 9 e 11, respectivamente (RAVARO; SANTOS; SCALVI, 2009). Os dois últimos valores de energia de ativação (135 meV e 140

meV) correspondem a níveis profundos de energia e 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; MARTON, 1976; SAMSON; FONSTAD, 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.

As equações químicas a seguir apresentam um esquema de como as reações químicas poderiam ocorrer na superfície das nanopartículas de SnO₂ em suspensão coloidal sob a influencia do meio básico e ácido, respectivamente (CHEPIK *et al.*, 2001; HIRATSUKA *et al.*, 1992).



As nanopartículas carregadas negativamente em meio básico (reação 2.1) possuem baixo grau de coalescência devido à repulsão eletrostática entre elas, assim seus tamanhos não sofrem muitas alterações. Já as nanopartículas em meio ácido (reação 2.2) possuem alto grau de aglomeração (coalescem) e por estarem mais próximas umas das outras acabam se ligando quimicamente por meio de ligações cruzadas. Essas nanopartículas se

aproximam mais uma das outras em consequência da atração eletrostática ocasionada pela diminuição da carga superficial negativa pelo pH ácido.

A seguir são apresentados resultados de espectroscopia Raman para amostras de SnO₂ dopadas com 2% de érbio obtidas de suspensões coloidais onde o pH foi alterado a partir do pH neutro. A figura 14 apresenta a evolução do espectro Raman com deconvolução gaussiana das curvas, com coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,99. (Lembrando que $r^2 = 1,0$ é considerado um ajuste muito bom da curva, ao passo que $r^2 = 0,0$ é considerado um ajuste muito ruim da curva) para pastilhas (xerogéis prensados com pressão de 5000 Kgf/cm²) de SnO₂:Er2%. Estas pastilhas foram obtidas a partir de pós que foram submetidos a tratamento térmico (T.T) em diferentes temperaturas.

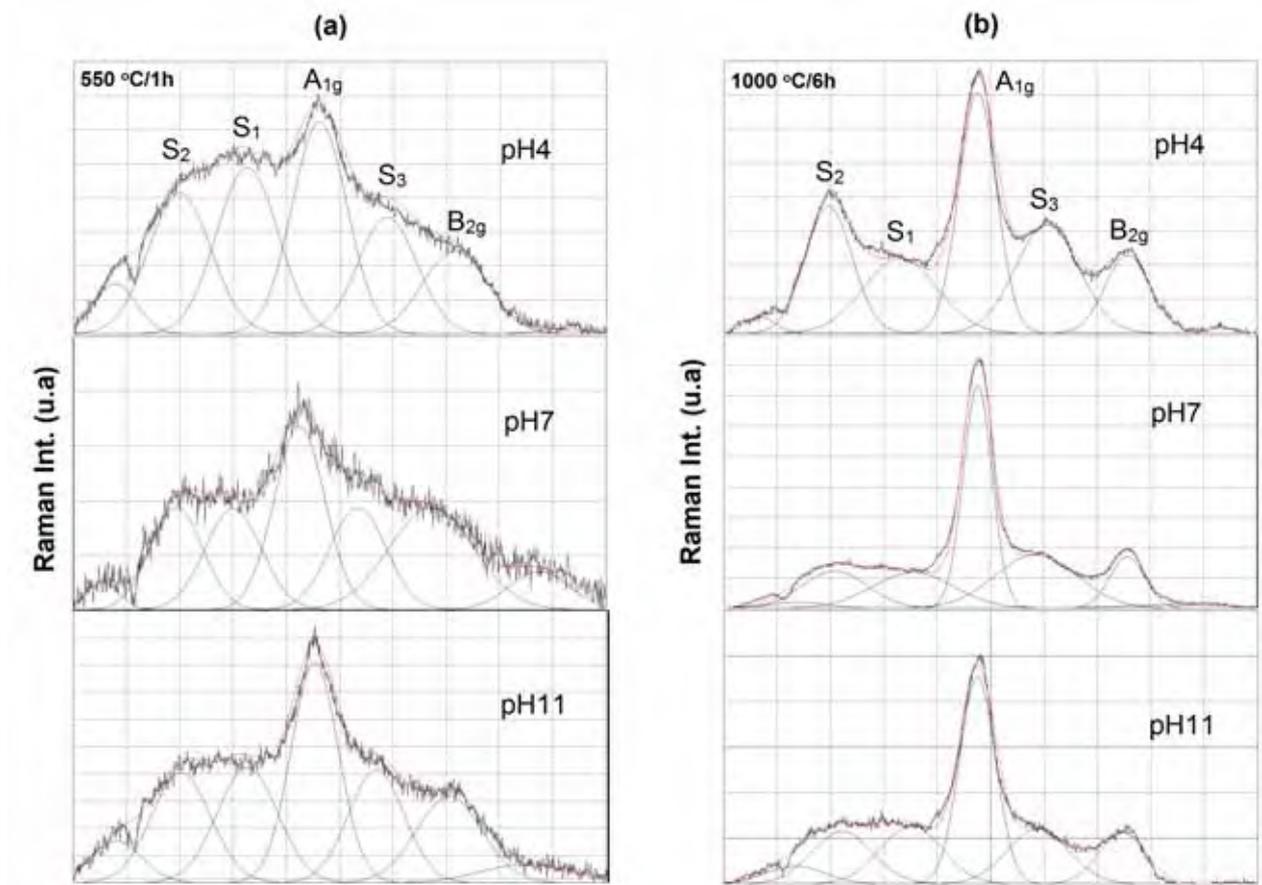


Figura 14. Evolução do espectro Raman experimental e curvas obtidas por deconvolução gaussiana para amostras de pastilha de SnO₂:Er2% obtidas com pHs 4, 7 e 11. (a): amostras com T.T. de 550 °C/1h. (b): amostras com T.T. de 1000 °C/6h. A linha vermelha é o espectro convoluido.

Na figura 14(a), que representa o espectro para o pó tratado a 550 °C por 1 hora, é possível observar de maneira nítida somente um modo vibracional (A_{1g}) para as pastilhas com pH 4 , pH 7 e pH 11. Com o aumento da temperatura de T.T para 1000 °C por 6 horas (Fig. 14(b)), o modo vibracional (B_{2g}) também se torna mais evidente para todas as amostras. Contudo, é possível observar com mais clareza, o aparecimento de outros modos vibracionais para a amostra com pH 4 (S_2 , A_{1g} , S_3 , B_{2g}). Por meio da deconvolução gaussiana dos picos dos espectros Raman da figura 14 é possível prever os outros modos vibracionais para o SnO_2 , contudo para efeito de cálculos da camada de depleção e do *bulk* serão considerados somente alguns modos vibracionais. A identificação dos outros modos vibracionais para SnO_2 podem ser consultados em trabalho anterior (RAVARO *et al.*, 2010). Os modos A_{1g} e B_{2g} são não-degenerados, onde os átomos de oxigênio vibram no plano perpendicular ao eixo *c* da cela unitária de SnO_2 . Segundo Diéguez *et al.*, (2001), os modos vibracionais B_{1g} e E_g são difíceis de localizar devido à sua baixa intensidade quando comparada com os outros modos vibracionais, por exemplo, a intensidade do modo B_{1g} é da ordem de $10^{-3} A_{1g}$.

As vibrações S_1 , S_2 e S_3 estão relacionadas às imperfeições e quebra de simetria do material. Os modos vibracionais S_1 e S_2 são referentes à superfície desordenada do grão e podem estar surgindo devido à adsorção de gases do ambiente à superfície altamente reativa provocada pela desordem. Quando a superfície do SnO_2 é exposta ao gás H_2S , por exemplo, os modos S_1 e S_2 diminuem de intensidades e voltam a aumentar quando esse gás é removido da superfície. Provavelmente esses modos se intensificam devido a interação da superfície não estequiométrica do SnO_x com o oxigênio (DIEGUEZ *et al.*, 2001). Levando isso em consideração, quanto maior for a desorganização na superfície dos grãos maior será a adsorção de oxigênio nesta região e os modos S_1 e S_2 serão mais evidentes. Já o modo S_3 é ativado pela desordem (quebra de degenerescência) do modo acústico A_{2u} ativo no IV e proibido no Raman (MORAIS *et al.*, 2008; DIEGUEZ *et al.*, 2001). Com base nesta

informação, a pastilha com pH 4 teria maior número de imperfeições e quebra de simetria em relação às pastilhas com pH 7 e pH 11, pois as vibrações S_2 e S_3 são mais intensas na amostra com pH 4. A aglomeração entre as partículas coloidais em suspensão, devido ao pH ácido, pode ter aumentado a espessura da camada desordenada das partículas na interface. Esta aglomeração entre as nanopartículas é devido às ligações químicas cruzadas, e ocorre com maior frequência à medida que o pH da suspensão coloidal se torna mais ácido, conforme já mencionado. Assim, as nanopartículas unidas desta forma, formariam aglomerados maiores, originando por sua vez, grãos maiores e com maior quantidade de imperfeições do tipo vacâncias de oxigênio, devido ao aumento da camada de depleção, o que explicaria o aparecimento mais acentuado dos modos vibracionais S_1 e S_2 na amostra com pH 4. Para SnO_2 dopado com Sb, as vacâncias de oxigênio rodeiam os átomos de Sb substitucionais localizados na superfície do grão (GERALDO *et al.*, 2007). A figura 15 a seguir mostra os defeitos gerados após a coalescência entre as nanopartículas em suspensão coloidal com pH ácido.

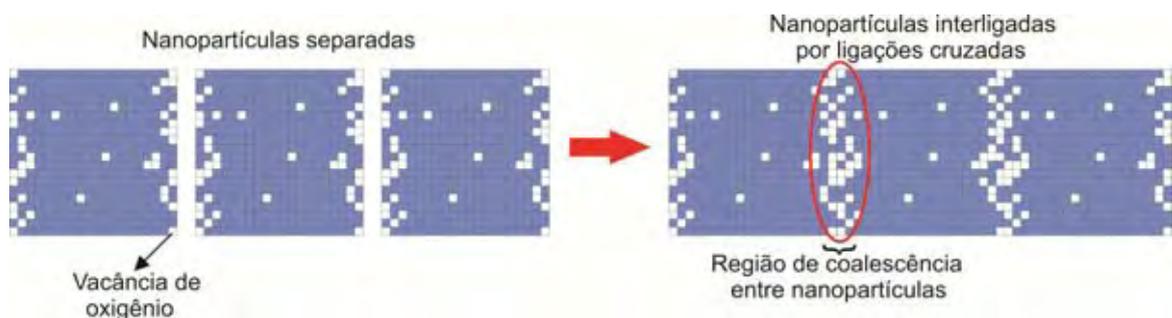


Figura 15. Coalescência de nanopartículas coloidais de SnO_2 em meio ácido. Aglomerados maiores e com maior quantidade de imperfeições ou quebra de simetria (pontos brancos) nas regiões onde houve conexão entre as nanopartículas por meio de ligações químicas cruzadas.

A tabela 1 a seguir mostra valores publicados de alguns modos vibracionais Raman para o SnO_2 , em conjunto com os valores experimentais que foram obtidos neste trabalho.

Tabela 1. Valores de alguns modos vibracionais para a estrutura tetragonal do SnO₂

| Modos vibracionais | A_{1g} (cm ⁻¹) | B_{2g} (cm ⁻¹) | S₁ (cm ⁻¹) | S₂ (cm ⁻¹) | S₃ (cm ⁻¹) |
|------------------------------|--|--|---|---|---|
| Katiyar <i>et al.</i> , 1971 | 638 | 782 | --- | --- | --- |
| Peercy; Morosin, 1973 | 634 | 776 | --- | --- | --- |
| Diéguez <i>et al.</i> , 2001 | 634 | 776 | 568 | 486 | 706 |
| Morais <i>et al.</i> , 2008 | 640 | 780 | --- | 510 | 700 |
| Exper. Fig.15(b) pH 4 | 640 ±0,5 | 782 ±0,5 | 565 ±0,2 | 499 ±1 | 702 ±0,2 |

As posições dos modos vibracionais de espectroscopia Raman encontrados para as amostras de SnO₂:Er2% estão de bom acordo com a literatura consultada. Contudo, é possível observar que houve variação do espectro Raman entre as amostras obtidas com pHs diferentes. Isso é uma indicação de que o pH da suspensão coloidal pode estar alterando a espessura da região mais desordenada da nanopartícula, ou seja, a camada mais externa conhecida como camada de depleção. A nanopartícula de SnO₂ possui duas regiões distintas. Uma região é caracterizada por possuir alto grau de simetria e ordem que é o interior da nanopartícula (*Bulk*). A outra região é caracterizada por um alto grau de desordem ou quebra de simetria que representa a região periférica da nanopartícula (camada de depleção do contorno de grão).

Num cristal desordenado, as imperfeições modificam a sua simetria local, impedindo os átomos de vibrarem em fase com os demais. Isso porque a perda de ordem de longo alcance da estrutura reduz a contribuição dos fônons opticamente ativos pelo espectro Raman. Assim, é possível que as bandas S₁, S₂ e S₃ contenham uma maior contribuição desta região e se tornem mais evidentes com a desordem do grão. Desta forma, o pH ácido estaria aumentando a desordem na superfície do grão que são referentes aos modos S₁ e S₂ do espectro Raman. A figura 16, a seguir, ilustra como seriam as duas regiões da nanopartícula de SnO₂, o interior (*bulk*) caracterizado pela alta simetria e a superfície (contorno de grão) caracterizado pela desordem. Os modos vibracionais apresentados no espectro Raman (A_{1g},

B_{2g}, S₁ e S₂) estão relacionados às regiões de alta e baixa simetria, no entanto, cada modo vibracional possui maior contribuição de uma determinada região. Por exemplo, o modo A_{1g} está relacionado ao modo vibracional de todo o material, mas sua maior contribuição, no surgimento do espectro, está relacionada ao *bulk* e quanto maior for a organização no *bulk* do cristalito mais evidente será o modo A_{1g} no espectro e isso ocorre da mesma maneira para os outros modos vibracionais presentes no espectro Raman da amostra.

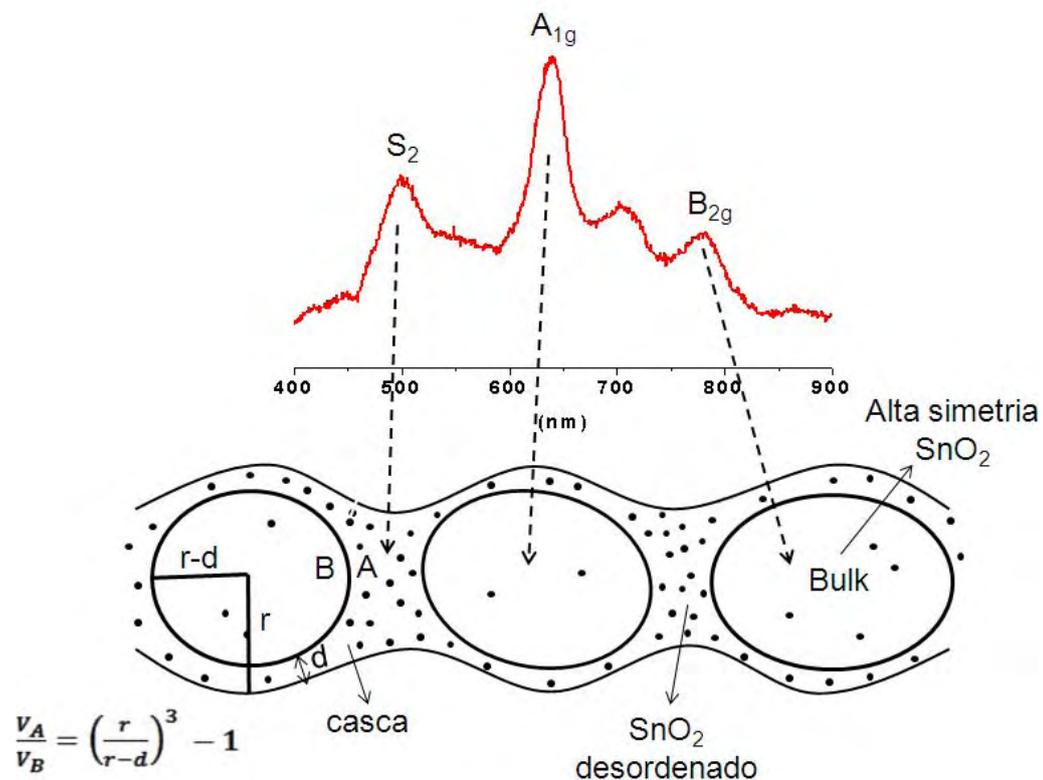


Figura 16. Espectro Raman de uma amostra de SnO₂:Er2% com pH 4 indicando as regiões de alta e baixa simetria das nanopartículas. Detalhe: A equação mostrada relaciona a razão entre o volume superficial e o volume do *bulk*.

Para verificar essa hipótese foi realizado um procedimento de cálculos proposto por Diéguez *et al.*, (2001), o qual consiste em dividir a soma das áreas das bandas relacionadas às imperfeições (superficial) pela soma das áreas das bandas relacionadas ao *bulk* dos respectivos espectros Raman obtidos da figura 14.

Segundo Diéguez *et al.*, (2001), a razão entre essas duas áreas das bandas do espectro Raman é diretamente proporcional a razão entre o volume da camada de depleção e o volume do *bulk* ($A_s/A_{\text{bulk}} \propto V_s/V_{\text{bulk}}$). Dessa forma é possível se obter uma estimativa aproximada da espessura da camada de depleção, desde que se tenha o valor médio do tamanho do cristalito. Naquele trabalho, a espessura da camada desordenada para SnO₂ é da ordem de 2-3 celas unitárias, e assim o autor considera que a espessura da camada desordenada permanece praticamente constante com o aumento do tamanho do nanocristal para diferentes tratamentos térmicos. No caso desse trabalho, a espessura da camada desordenada varia em função do pH da suspensão em que são obtidas as nanopartículas de SnO₂. Neste caso, o tamanho do cristalito das amostras obtidas em diferentes pHs permanece praticamente o mesmo (tabela 2, que será mostrada mais abaixo), considerando que há apenas mudança de espessura da camada desordenada dos nanocristais de SnO₂. O pH do meio, tem forte influencia sobre a espessura da camada desordenada pois ela aumenta para pHs mais ácidos de acordo com os resultados obtidos deste trabalho.

Assumindo que cada nanocristal seja aproximadamente esférico de raio r composto por um núcleo cristalino de raio $(r-d)$, rodeado por um invólucro que é uma camada de espessura desordenada d , então a razão entre os volumes correspondentes, de cada parte, está diretamente relacionada com as áreas das bandas do espectro Raman e pode ser expressa pela equação (2.19) a seguir (DIÉGUEZ *et al.*, 2001):

$$\frac{A_{S_1+S_2}}{A_{A_{1g}}} \propto \frac{V_{\text{casca}}}{V_{\text{bulk}}} = k \left[\left(\frac{r}{r-d} \right)^3 - 1 \right] \quad (2.19)$$

Onde,

$A_{S_1+S_2}$ = soma das áreas das bandas S_1 e S_2 do espectro Raman

$A_{A_{1g}}$ = soma da área da banda A_{1g} do espectro Raman

V_{casca} e V_{bulk} são os volumes da camada desordenada e o volume do *bulk* do nanocristal respectivamente.

K = constante (assumindo como 1 neste trabalho)

r = raio do nanocristal

d = espessura da camada desordenada do nanocristal.

A estimativa do tamanho médio dos cristalitos (efetuado por meio da equação de Scherrer) (CULLITY; STOCK, 2001), para as amostras de SnO₂:Er2% com pHs 4, 7 e 11 levou a tamanhos médios muito próximos. A figura 17 apresenta os difratogramas para os pós de SnO₂:Er2% submetidos a tratamentos térmicos de 550 °C/1h e 1000 °C/6h e com diferentes pHs, e a tabela 2, mostrada mais abaixo, mostra os tamanhos de cristalitos correspondentes.

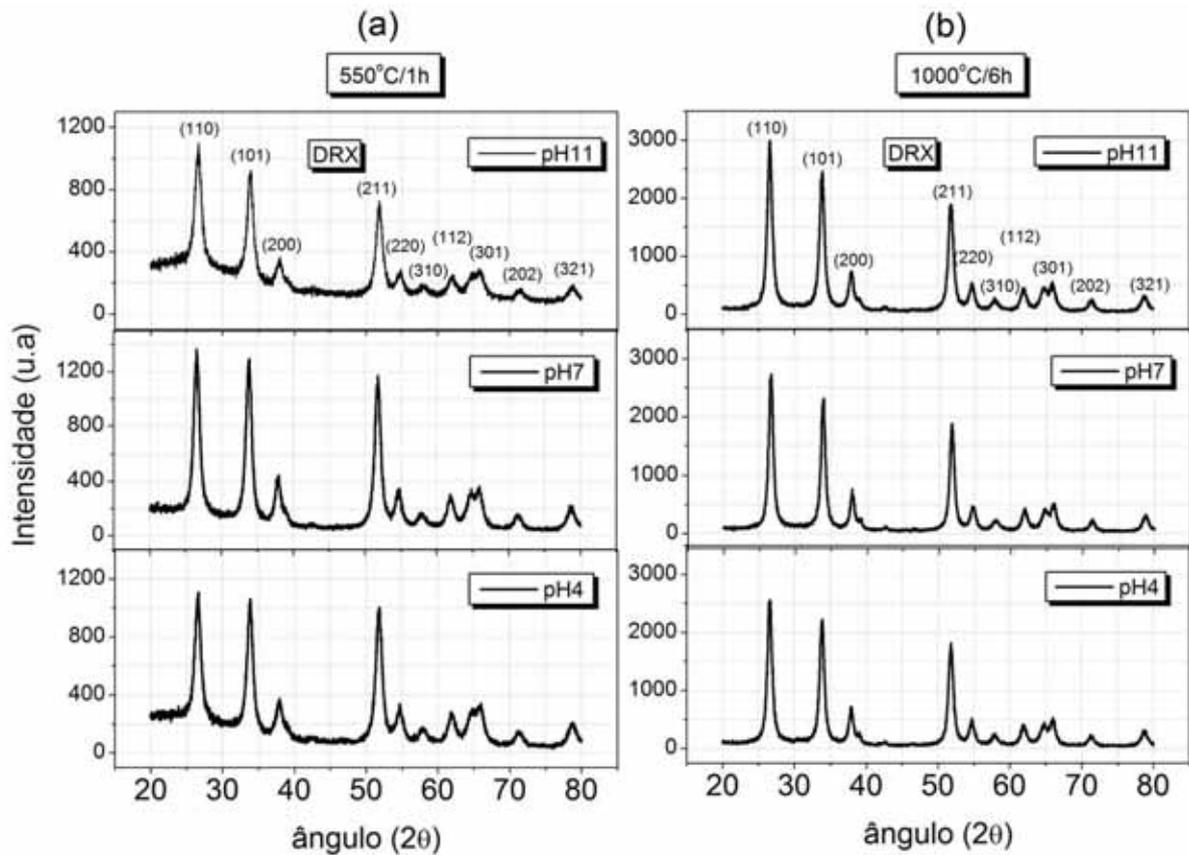


Figura 17. Difratogramas para pós de SnO₂:Er2% obtidos de suspensões com pHs 4, 7 e 11. (a): T.T. de 550 °C/1h. (b): T.T. de 1000 °C/6h.

As amostras com T.T. de 550 °C/1h apresentaram tamanho médio do nanocristal, conforme sumarizado na tabela 2, com diâmetro de 4,9 nm, 5,3 nm e 4,8 nm para as amostras com pH 4, 7 e 11 respectivamente. Já as amostras submetidas ao T.T. de 1000 °C/6h, apresentaram o tamanho médio do nanocristal, conforme também sumarizado na tabela 2, com o diâmetro de 10,7 nm, 11,0 nm e 10,0 nm para as amostras com pH 4, 7 e 11 respectivamente. É importante mencionar que a equação de *Scherrer*, utilizada para o cálculo do tamanho médio do cristalito, pode não ser tão precisa, quando os cristalitos são muito pequenos como no caso das amostras analisadas neste trabalho. Para se verificar um tamanho de cristalito mais realístico dessas amostras, seria necessário realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*). Contudo, não foi possível realizar medidas de *TEM* devido à formação de aglomerados relativamente grandes que inviabilizaram a medida. Porém, para se obter uma estimativa do tamanho do cristalito e para efeito de comparações entre as amostras, a equação de *Scherrer* foi satisfatória para este trabalho. O diâmetro interno do nanocristal (*bulk*) varia muito, praticamente o dobro, entre uma temperatura de tratamento térmico e outra, mas os diâmetros não variam muito entre as amostras de um mesmo tratamento térmico. Dentro das hipóteses discutidas neste trabalho, podemos dizer que a difração de raios-X fornece informações sobre a simetria interna do cristalito, ou seja, a região do *bulk*, enquanto que a espectroscopia Raman fornece informações da organização estrutural tanto da região do *bulk* quanto da região superficial do SnO₂.

Como a razão entre a soma das áreas das bandas (S_1+S_2) pela soma da área da banda (A_{1g}) é proporcional a razão entre o volume da casca e o volume do *bulk* (V_{casca}/V_{bulk}) (DIÉGUEZ *et al.*, 2001), foi possível estimar a espessura (d) da camada desordenada (casca) dos nanocristais de SnO₂ obtidas com diferentes pHs. Desta forma, foram calculadas as espessuras (d) para as amostras de pós de SnO₂:Er2% em função do pH e da temperaturas de tratamento térmico (T.T.). A figura 18 a seguir apresenta a razão entre soma das áreas das

bandas S_1 e S_2 pela soma da área da banda A_{1g} obtida da deconvolução gaussiana dos espectros Raman em função do aumento do pH da nanopartícula.

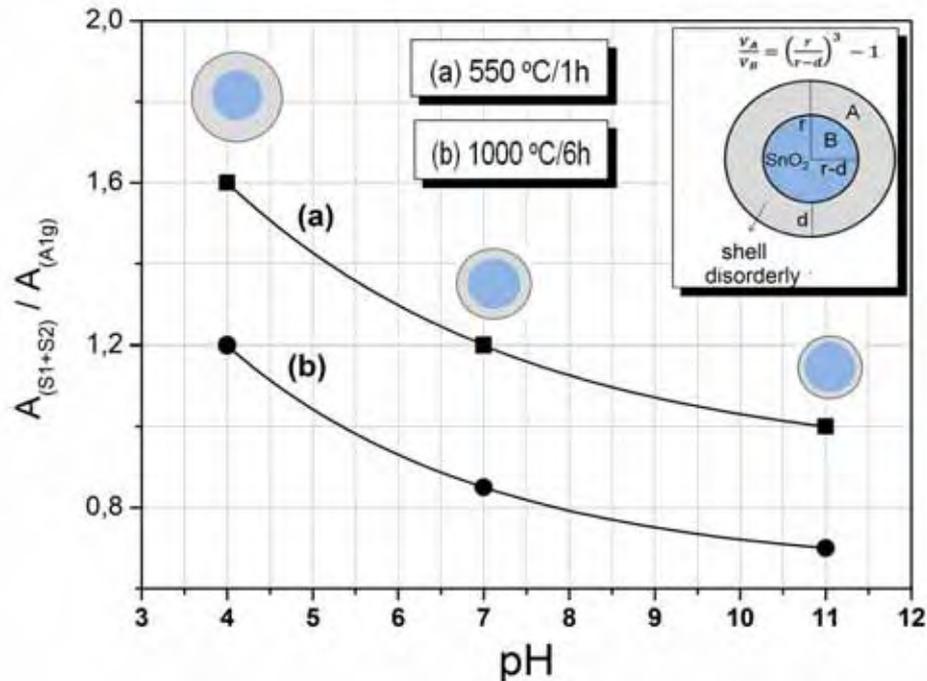


Figura 18. Razão entre soma das áreas das bandas S_1 e S_2 pela soma da área da banda A_{1g} em função do aumento e diminuição do pH, partindo-se de pH 7 (as linhas são desenhadas apenas como guia, uma vez que temos apenas três valores de pH).

É possível observar por meio da figura 18 que, à medida que o pH diminui, há uma maior contribuição da área A_{S1+S2} em relação à área A_{A1g} . Isso é uma indicação de que os aglomerados obtidos de suspensões mais ácidas apresentam uma região de imperfeição mais espessa do que aqueles aglomerados obtidos de suspensões mais básicas. Também é possível observar que a camada de depleção é mais espessa para amostras com T.T. mais baixos (Figura 18 (a)), do que para amostras com T.T. maiores (Figura 18 (b)).

A porcentagem do volume da casca em relação ao volume total do nanocristalito (v_c/v_t)% para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$ com tratamento térmico de $550\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ foram de 62%, 54% e 50% (v_c/v_t) para as amostras com pHs 4, 7 e 11 respectivamente. Já para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$ com tratamento térmico de $1000\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ os volumes encontrados

foram de 53%, 40% e 36% (v_c/v_t). A tabela 2 a seguir apresenta a espessura (d), tamanho médio (t) e a porcentagem do volume da região desordenada (casca) em relação ao volume total do nanocristal de SnO₂.

Tabela 2. Valores do tamanho médio (t), espessura da camada desordenada (d) e porcentagem do volume (v_c/v_t)% da camada desordenada do nanocristal de SnO₂:Er2% para diferentes amostras.

| | 550 °C/1h | | | 1000 °C/6h | | |
|---------|-----------|--------|----------------|------------|--------|----------------|
| Amostra | t (nm) | d (nm) | (v_c/v_t)% | t (nm) | d (nm) | (v_c/v_t)% |
| pH 4 | 4,9 | 0,7 | 62 | 10,7 | 1,2 | 53 |
| pH 7 | 5,3 | 0,6 | 54 | 11,0 | 1,0 | 40 |
| pH 11 | 4,8 | 0,5 | 50 | 10,0 | 0,8 | 36 |

A figura 19, a seguir, apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV/FEG) para pós de SnO₂:Er2% com T.T. de 1000 °C/6h com aumento da imagem de até 300 mil vezes obtidas por um equipamento modelo INSPECT F50 FEI.

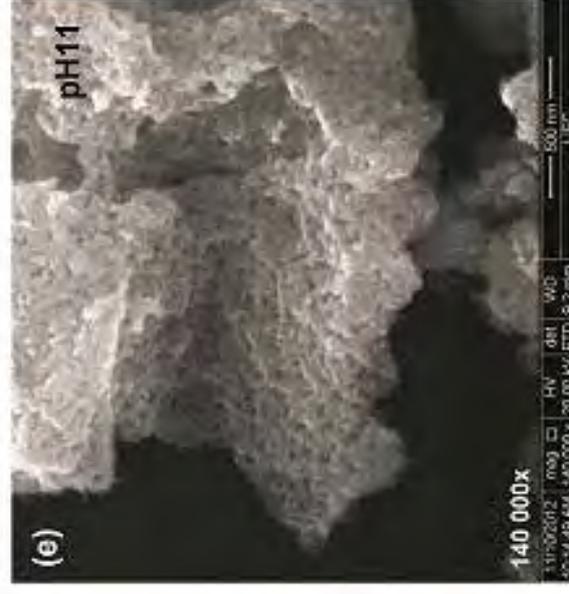


Figura 19. Imagens de MEV/FEG para amostras de SnO₂:Er2% obtidas de suspensões com pHs 4, 7 e 11 e com T.T. de 1000 °C/6h

É possível observar a porosidade para cada amostra de SnO₂:Er2% obtidas com diferentes pHs, que mostra que o pH mais ácido leva a formação de aglomerados maiores e conseqüentemente poros maiores, em acordo com a literatura (MASUDA; OHLI; KATO, 2012). Também se observa que os grãos formados se tornam maiores a medida que o pH da suspensão coloidal diminui. O tamanho médio dos grãos observados nas micrografias foram de 28 nm, 21 nm e 19 nm para as amostras com pHs 4, 7 e 11, respectivamente. Para o cálculo do tamanho dos grãos foi utilizado um *software* de processamento de imagens (*ImageJ*). Estes resultados de microscopia confirmam que suspensões mais ácidas formam grãos maiores por meio de ligações cruzadas das nanopartículas de SnO₂ em suspensão (HIRATSUKA, *et al.*; 2002). Os grãos da amostra com pH4 (Figura 19 (a,b)) possuem formato mais elípticos do que a amostra com pH 7 (Figura 19 (c,d)) que, por sua vez, são mais elípticos do que a amostra com pH 11 (Figura 19 (e,f)).

Essa tendência de aumento de tamanho dos grãos, em função da diminuição do pH da suspensão coloidal, também é observado para amostras dopadas com 1% de érbio, conforme pode ser visto na figura 20 a seguir, que apresenta micrografias de MEV/FEG para outras amostras de pós de SnO₂ dopadas com 1% de érbio e T.T. de 550 °C/1h obtidas com diferentes pHs da suspensão coloidal.



Figura 20. Micrografias de MEV/FEG para amostras de SnO₂:Er1% com pHs 4, 7 e 11 com T.T de 550 °C/1h.

É possível observar através da figura 20 que o pó obtido a partir de uma suspensão coloidal com pH 4 (Figura 20 (a)) possui aglomerados de grãos com formato de blocos e aspecto rugoso, ao passo que o pó obtido a partir de uma suspensão com pH 11 (Figura 20 (c)) possui aglomerados de grãos no formato de lascas com aspecto liso. O tamanho do grão para os pós de SnO₂:Er1% foram de 22 nm, 13 nm e 11 nm, para as amostras com pHs 4, 7 e 11, respectivamente. É importante observar que mesmo para temperatura de T.T. mais baixa (550° C/1h) a amostra de SnO₂:Er1% obtida com pH 4 já apresenta tamanho de grão relativamente maior (22 nm) em relação as amostras obtidas com pHs 7 (13 nm) e 11 (11 nm) submetidas ao mesmo T.T.

A figura 21 apresenta medidas de espectroscopia na região do infravermelho médio (IV médio) em conjunto com medidas de espectroscopia Raman (que já foram apresentadas na figura 14) para as amostras de pós de SnO₂:Er2% obtidas de suspensões coloidais com diferentes pHs.

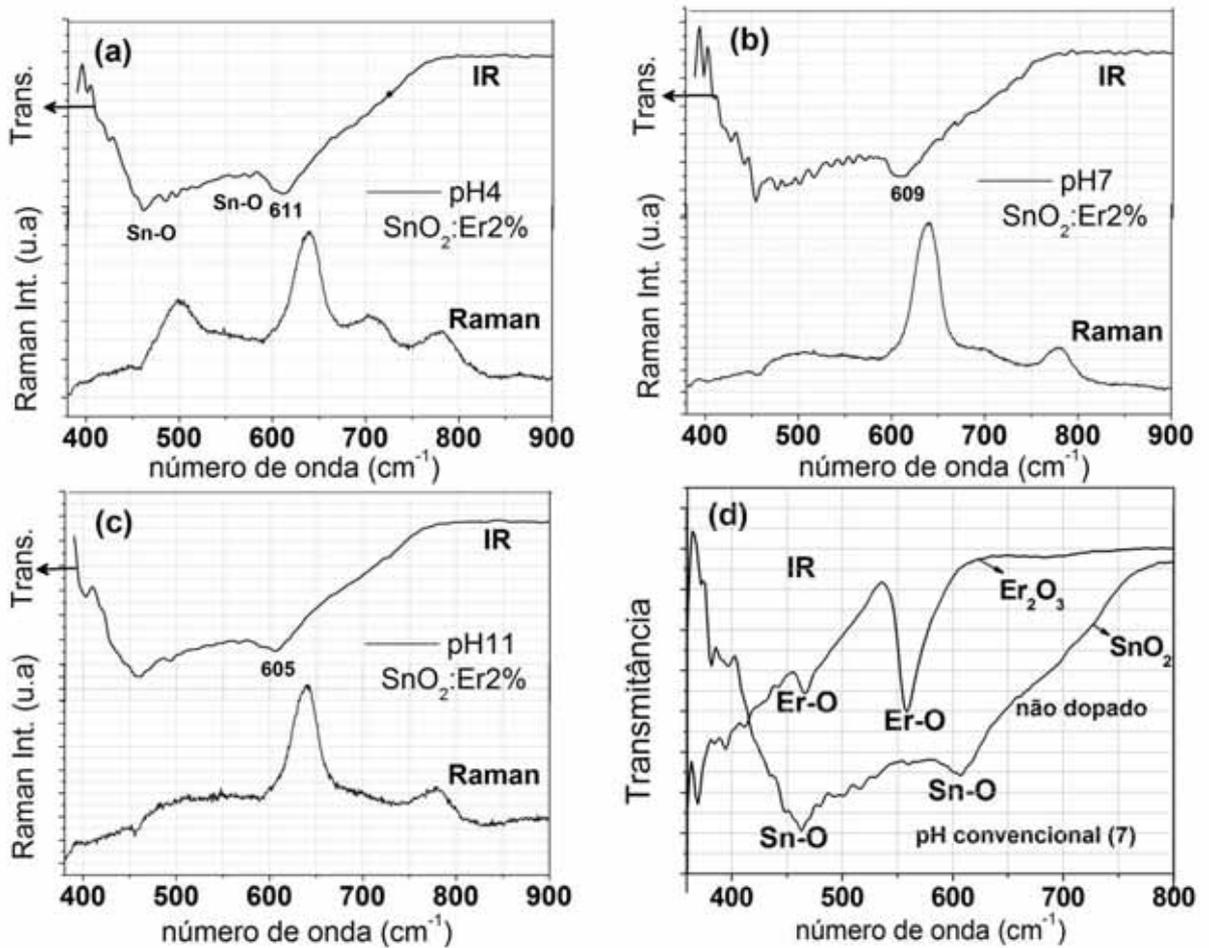


Figura 21. (a,b,c): Medidas de espectroscopia na região do infravermelho médio em conjunto com os respectivos espectros Raman para amostras de SnO₂:Er2% obtidas de suspensões coloidais com pHs 4, 7 e 11. (d): Espectros de IV para pó de SnO₂ e pó de Er₂O₃.

Os picos no infravermelho (IV) observados no intervalo entre 400-600 cm⁻¹ correspondem às vibrações de alongamento da ligação Sn-O (AMALRIC-POPESCU; BOZON-VERDURAZ, 2001; ZHONG *et al.*, 2012). O pico em 611 cm⁻¹ para a amostra obtida com pH 4 (Figura 21 (a)), relacionado à vibração da ligação de Sn-O no espectro de IV, está com um pequeno deslocamento para maior número de onda em relação a amostra obtida com pH 7 (609 cm⁻¹) Figura 21 (b), que por sua vez, está mais deslocado em relação a amostra obtida com pH 11 (605 cm⁻¹) Figura 21 (c). O deslocamento do pico relacionado à vibração da ligação de Sn-O para um número de onda maior no espectro de IV deve estar ligado ao aumento do tamanho da partícula (ZHONG *et al.*, 2012). Estes resultados de IV

estão de bom acordo com as medidas de MEV/FEG que mostram amostras com tamanho de grãos diferentes dependendo do pH.

De acordo com Diéguez (2001), alguns picos do espectro de IV para o SnO₂, também são ativos no espectro Raman devido ao alto grau de desordem das amostras de SnO₂ compostas por cristais nanoscópicos. A figura 21 (d) apresenta o espectro de IV médio para pó de SnO₂ não dopado obtido com pH convencional (7) e pó de Er₂O₃ comercial da *Aldrich* ambos com T.T. de 1000 °C/6h. O pico em torno de 467 cm⁻¹ e 560 cm⁻¹ estão relacionados aos fônons da rede cúbica do Er₂O₃ (Xu *et al*, 2012). Comparando os espectros de IV para as mostras de pós de SnO₂ dopadas com 2% de Er e a não dopada, percebe-se que esta porcentagem de 2% de érbio não alterou o espectro de IV para a fase do SnO₂.

Na figura 22, a seguir, são apresentados resultados de fotoluminescência (FL) para xerogéis de SnO₂ dopados com 2% de érbio obtidos a partir de suspensões coloidais com pH que foi alterado a partir do pH neutro. Esses xerogéis foram prensados para o formato de pastilhas, usando uma pressão de 5000 Kgf/cm². As amostras foram excitadas com a linha 488 nm de um laser de Ar⁺, com potência de 100 mW a baixa temperatura (T = 9 K).

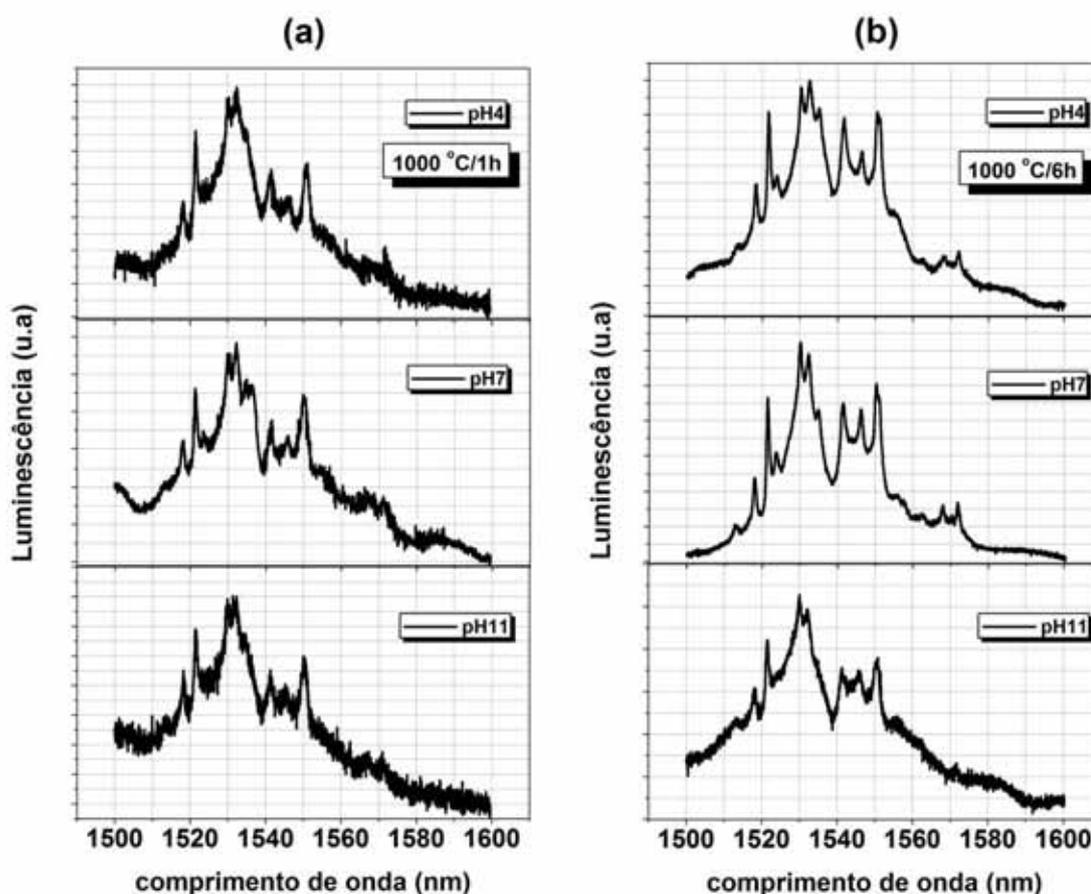


Figura 22. Evolução dos espectros de fotoluminescência em função do T.T para pastilhas de SnO₂:Er2% obtidas com pHs 4, 7 e 11. (a): T.T. a 1000 °C/1h e (b): T.T. a 1000 °C/6h. Fonte de excitação: laser de Ar⁺ com linha de 488 nm e potência de 100 mV.

A figura 22(a) apresenta FL 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 $^4I_{15/2}$ para as amostras com pH 4, pH 7 e pH 11. Contudo, as emissões observadas para as três amostras são ligeiramente distintas entre si. Para amostras de SnO₂:Er2% submetidas a um tratamento térmico por um período maior (1000 °C/6h, figura 22(b)) as emissões das amostras são um pouco mais definidas, porém continuam ligeiramente distintas entre si. Pode-se observar na figura 22(b) que a amostra com pH 7 apresenta um espectro de emissão mais intenso e definido em relação à amostra com pH 4 que, por sua vez, é mais intenso que a amostra com pH 11. É possível observar picos de emissão em 1513 nm, 1518 nm, 1522 nm, 1524 nm, 1530 nm, 1532 nm, 1535 nm, 1542 nm,

1546 nm, 1550 nm, 1568 nm e 1572 nm para as amostras de pH 4 e 7. Para a amostra com pH 11 não são observados todos esses picos de emissão observados para as amostras com pHs 4 e 7. O primeiro e o segundo pico de emissão de maiores intensidades ocorrem em 1530 nm e 1533 nm respectivamente, para as amostras com pH 11 e pH 7. Já para a amostra com pH 4 ocorre uma inversão entre essas intensidades, ou seja, o pico de emissão de maior intensidade está em 1533 nm seguido pelo pico de emissão em 1530 nm com menor intensidade.

Essa alteração na posição da intensidade de emissão da amostra com pH 4 pode estar relacionada com o tipo de sítio ocupado pelos íons érbios nos nanocristais de SnO₂. Estes sítios podem estar mais desordenados e com diferentes concentrações de defeitos do tipo vacância de oxigênio nas suas vizinhanças, de acordo com os resultados apresentados de espectroscopia Raman. Isso explicaria a mudança do espectro de FL e a origem de uma emissão mais alargada para a amostra com pH 4 na região entre 1530 nm e 1533 nm. Um diagrama esquemático baseado nesta hipótese é mostrado na figura 23.

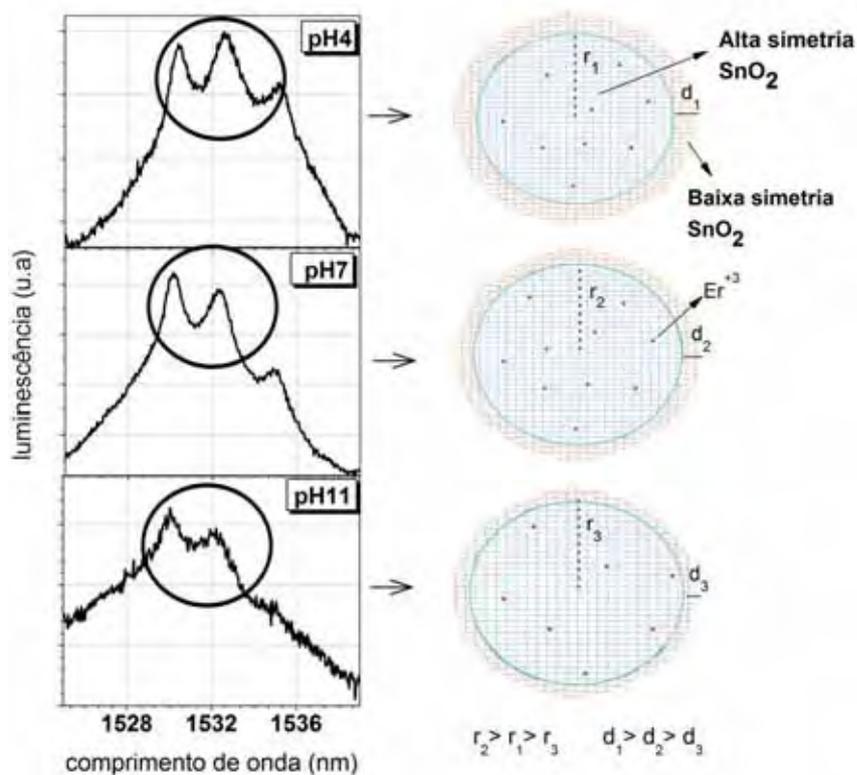


Figura 23. Configuração do pico de emissão em torno de 1532 nm em função da simetria externa e interna do nanocristalito para as amostra de pastilha de SnO₂:Er2% com diferentes pHs.

O íon európio (Eu^{3+}) tem uma solubilidade em torno de 0,05% *at* na matriz de SnO_2 (LAHIRI *et al.*, 2010; YANES *et al.*, 2004). Esta baixa solubilidade está relacionada principalmente à diferença entre os raios iônicos do európio e do estanho, sendo que o raio iônico do Eu^{3+} é de 0,95 Å e do Sn^{4+} é de 0,76 Å (NINGTHOUJAM; SUDARSAN; KULSHRESHTHA, 2007). Por outro lado, o íon Er^{3+} possui um raio iônico de 0,89 Å (VAN *et al.*, 2006), ou seja, próximo ao raio iônico do európio. Assim, acredita-se que os íons Er^{3+} possuem uma solubilidade próxima a do Eu^{3+} (em torno de 0,05%) na matriz de SnO_2 , sendo o excesso segregado no contorno de grão. As amostras analisadas possuem 2% de Er, o que significa que aproximadamente 1,95% deste dopante deve estar localizado na região desordenada da matriz de SnO_2 , ou seja, no contorno de grão. Contudo, a emissão dos íons érbio é mais definida e intensa para a amostra com tamanho de cristalitos maiores, o que sugere nossa hipótese de que a emissão é mais intensa em locais de alta simetria, no *bulk* do SnO_2 . Apesar da concentração de íons érbio no *bulk* ser baixa em relação a sua superfície, é mensurável para o sinal do espectro de FL observado. Desta forma, o sinal do espectro de FL contém a contribuição dos íons érbio localizado no *bulk* e no contorno de grão. Sendo assim, será feita uma breve análise da luminescência dos íons na região do contorno de grão e no *bulk* do SnO_2 .

Primeiramente, será feita uma análise dos íons érbio localizados no *bulk* de SnO_2 . De acordo com o cálculo do tamanho médio (*t*) dos nanocristais apresentado na tabela 2, calculados a partir dos difratogramas apresentados na figura 17 para a amostra com T.T de 1000 °C/1h o número de átomos de érbio no interior (*bulk*) de cada nanocristal de SnO_2 é de aproximadamente 9 átomos para a amostra com pH 4, depois 10 átomos para a amostra com pH 7 e 7 átomos para a amostra com pH 11. Essa concentração de érbio no *bulk* para cada amostra pode ser sugerida como um reflexo de seus respectivos espectros de luminescência

observados. O espectro de FL para a amostra com pH 7 é mais intenso e definido em relação ao espectro de FL para a amostra com pH 4, que por sua vez é mais intenso do que o espectro de FL para a amostra com pH 11. Assim quanto maior for a quantidade de íons érbio em locais de alta simetria, mais intensa e definida será a sua emissão. No caso apresentado aqui, a concentração de érbio no *bulk* do cristalito é baixa e praticamente constante (cerca de 0,05%at), então a emissão mais intensa da amostra é devido a contribuição do aumento do volume do *bulk* do nanocristal, e não devido ao aumento da concentração de Er^{3+} no *bulk*, o que poderia gerar baixa eficiência na emissão dos íons devido a interação com seus vizinhos mais próximos.

Agora será feita a análise da presença dos íons érbio na camada desordenada de SnO_2 e para isso, será feito o uso dos resultados de espectroscopia Raman das respectivas amostras de $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$. De acordo com o espectro Raman, a amostra com pH 4 possui um volume da camada desordenada de 53% (v_c/v_t) e a amostra com pH 7 esse volume é de 40% (v_c/v_t). Assim, a concentração de érbio em local de baixa simetria é maior para a amostra com pH 4, o que explica a pequena modificação do seu espectro de emissão. Em contrapartida, o volume da camada desordenada para a amostra com pH 11 é de 36% (v_c/v_t), menor que as outras duas amostras. Isso nos levaria a pensar que a concentração de érbio na camada desordenada é menor em relação às outras duas amostras, e isso resultaria num espectro de emissão mais intenso e definido. Contudo, isso não acontece porque também devemos levar em consideração o volume do *bulk* da amostra. A concentração de érbio no *bulk* da amostra com pH 11 é menor em relação às outras amostras (~ 7 átomos), o que reduz a concentração de érbio em local de alta simetria originando um espectro de emissão menos intenso como mostra a figura 23. Assim existe uma competição entre os átomos de érbio localizados em sítios de alta simetria e sítios de baixa simetria. A eficiência de emissão destes íons Er^{3+}

depende fortemente da relação entre o volume do *bulk* e o volume da camada desordenada de SnO₂.

Em relação aos vários picos observados no espectro de FL das amostras, eles são referentes a uma única transição eletrônica entre os níveis ⁴I_{13/2} e ⁴I_{15/2}. Porém, há o desdobramento destes dois níveis de energia ⁴I_J em J+1/2 novos níveis bem definidos, devido a um campo elétrico fraco que atua 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 originam o espectro de emissão com vários picos como pode ser observado. O nível ⁴I_{13/2} pode ser desdobrado em até sete níveis e o nível ⁴I_{15/2} desdobrado em até oito níveis, portanto entre estes níveis *Stark* existe a possibilidade de 56 transições (AUZEL, 2008).

A figura 24(a) apresenta em detalhe todos os picos referentes às transições do íon Er³⁺ observada para o espectro de FL da amostra de pó analisada de SnO₂:Er2% com pH 7 submetida a um T.T de 1000 por 6 h. A medida foi realizada a 9 K. Em seguida, o diagrama da figura 24(b) apresenta as componentes *Stark* entre os níveis ⁴I_{13/2} e ⁴I_{15/2} referentes às transições observadas. Os vários picos de emissões observados são devido à utilização de um monocromador triplo de alta resolução para a captura do sinal que separa melhor as linhas em relação aos monocromadores simples. Em outros trabalhos a utilização de um monocromador simples, para obtenção dos dados de emissão de amostras de SnO₂ dopadas com érbio, originou espectros de emissão com um pico largo em 1540 nm, não podendo, portanto, ser observado a separação entre os picos de emissão (MORAIS, *et al.*; 2002). Entretanto, para uma amostra de pó de Nb₂O₅:Er50% com T.T. de 1100 °C/13h excitada com laser de argônio ($\lambda = 488$ nm) em temperatura ambiente, foi possível observar vários picos de emissão referente a transição entre os níveis ⁴I_{13/2} e ⁴I_{15/2} do íon Er³⁺ devido a utilização de um monocromador triplo modelo *SpectraPro-300i* (ZHANG *et al.*, 2004).

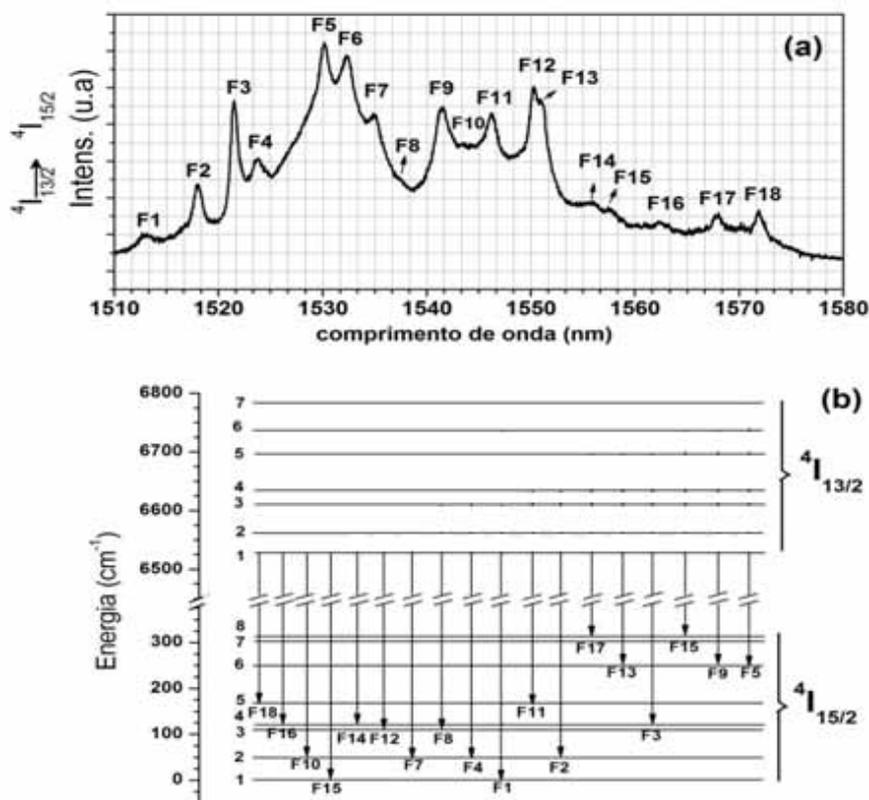


Figura 24. (a) Espectro de emissão em $T = 9$ K para amostra de xerogel de $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$ com pH 7 excitada com laser de Ar^+ ajustado em 488 nm. (b) Diagrama com as componentes *Stark* entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ para as transições fluorescentes observadas.

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 $\text{SnO}_2:\text{Er}2\%$ com pH 7.

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

Alguns picos *Stark* apresentam um alargamento não homogêneo devido à variação do campo elétrico nos diferentes sítios que podem ser ocupados pelos íons Er^{3+} no nanocristal de SnO_2 (CALERO, 2000; MORAIS *et al.*, 2002). Quando a vizinhança do íon Er^{3+} 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, o que gera pequenas variações nas posições dos níveis *Stark*.

De maneira geral, foi possível verificar os efeitos que a alteração do pH pode proporcionar nas amostras de pastilha de SnO_2 dopadas com érbio. Amostras obtidas com pH abaixo de 7 (neutro) tendem a possuir nanocristais com maior concentração de defeitos superficiais à medida que o pH diminui e menor concentração de defeitos à medida que o pH aumenta. Por outro lado, o aumento do pH (a partir do neutro) das suspensões coloidais, levam a formação de pastilhas com nanocristais menores. Em relação à luminescência, o aumento da concentração de defeitos na camada superficial e diminuição do tamanho do *bulk* do nanocristal de SnO_2 diminuem o sinal de emissão das amostras dopadas. Assim, para uma emissão mais intensa da amostra de pastilha dopada com érbio, a mesma deve ser obtida de uma suspensão coloidal com pH entre 7 e 4.

Por outro lado, filmes obtidos de suspensões coloidais mais ácidas, indicam um aumento da condutividade elétrica, de acordo com medidas de caracterização elétrica realizadas em filmes finos de SnO_2 obtidos com diferentes pHs da suspensão coloidal (RAVARO; SCALVI, 2011). Assim, para se propor um dispositivo eletroluminescente com melhor desempenho, deve-se levar em conta esses dois aspectos, ou seja, a condutividade e a fotoluminescência, que devem ser adequadamente moduladas.

CAPÍTULO 3

MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE SnO₂ POR LITOGRAFIA POSITIVA

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de filmes finos de SnO₂ processados por litografia positiva, que foi desenvolvida durante um estágio na Universidad Politécnica de Madrid/ES, no período de outubro de 2011 a abril de 2012. Também serão apresentados alguns resultados de caracterização elétrica destes filmes que, por sua vez, apresentaram boa estabilidade elétrica.

Os filmes finos de SnO₂ que vem sendo obtidos regularmente sem serem submetidos ao processamento por litografia, apresentam certa instabilidade elétrica, particularmente no caso de filmes dopados com íons terras-raras, que dificultam as análises de caracterização elétrica dos mesmos. Um dos motivos desta alta instabilidade é a área superficial do filme fino de SnO₂ que fica exposta ao ar atmosférico. Por ser muito sensível à adsorção de oxigênio, a resistência elétrica da amostra se eleva e a torna muito instável para efetuar medidas de caracterização elétrica. Desta forma, o motivo de se processar filmes por litografia é de se obter dimensões menores e mais precisas do canal de condução elétrico de SnO₂ reduzindo possíveis imperfeições e melhorando a qualidade das medidas elétricas. Por outro lado, o encapsulamento destes filmes com uma camada isolante sobre a superfície o isola do oxigênio presente no ar atmosférico, que também interfere na estabilidade elétrica do SnO₂.

Outro aspecto relevante é a soldagem de fios nos contatos elétricos, que é sempre um problema experimental de grande dificuldade. Nas amostras processadas por litografia

este problema foi resolvido através da soldagem por meio de ultrassom sobre os *pads* com contatos elétricos de ouro (Au).

Com a superfície da amostra recoberta com uma camada isolante, dimensões menores e mais precisas (com menos imperfeições) e os contatos elétricos soldados por meio de ultrassom, as medidas de caracterização elétrica se tornam mais estáveis e reprodutivas.

3.1 Procedimento para litografia positiva (*lift off*)

As primeiras amostras de filmes finos de SnO₂, obtidas pela técnica *sol-gel-dip-coating* foram submetidas ao processamento por litografia negativa por ataque químico, contudo não se obteve sucesso com esse procedimento experimental devido à alta resistência química do filme de SnO₂ e a má aderência do mesmo ao substrato, considerado portanto, inadequado para a deposição dos filmes. Houve infiltração do ácido na interface substrato-filme, onde não havia boa aderência, ocorrendo desprendimento de pequenas placas de filme inviabilizando o procedimento de litografia por ataque ácido. A solução do problema foi iniciar o processamento de amostras por litografia positiva, onde o filme é depositado pela técnica de *spin-coating* num substrato recoberto com uma camada de resina montada por litografia positiva (*lift off*), não sendo necessário a utilização de ataques químicos.

No processo *lift off* de litografia ou litografia positiva, uma camada de resina (*E-Beam Resist PMMA 950K*, que forma uma espessura de 0,49 µm quando submetida a um giro de 4000 rpm) é depositada sobre a superfície do substrato. Após a amostra é submetida a um giro de 5000 rpm por um tempo de 45 segundos num equipamento de spin modelo *Convac 1001*. Após a deposição da resina, a amostra foi aquecida a uma temperatura de 160 °C por 10 minutos. Na sequência, a mesma foi submetida a uma radiação de alta potência de luz

monocromática, sob o desenho de uma máscara de barra *Hall* que permite a realização de medidas elétricas em seis terminais.

Em seguida o substrato é mergulhado em uma solução reveladora por três minutos. Contrário à litografia negativa, a área da resina exposta à luz é dissolvida na solução reveladora, enquanto que a área que não recebeu radiação permanece sobre a superfície do substrato.

Para o processamento de amostras por litografia positiva, foram utilizados substratos de silício (Si) recobertos com uma camada isolante de SiO_2 (Si/ SiO_2), para evitar a formação de dois canais de transporte paralelos, já que a camada de Si também poderia conduzir corrente elétrica. Outros fatores que favoreceram a escolha do substrato de Si/ SiO_2 foi a boa aderência do filme de SnO_2 ao substrato e a alta temperatura de tratamento térmico que o substrato suporta (acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$) sem que haja deformações significativas do mesmo que resulte no desprendimento do filme. A única desvantagem em se utilizar substratos de Si/ SiO_2 é o seu valor comercial que é mais elevado do que os substratos de lâminas de vidro de borossilicato. As dimensões dos substratos de Si/ SiO_2 utilizados foram de $0,5 \times 1,0 \times 0,08$ cm. A figura 25 a seguir ilustra o processo de litografia positiva.

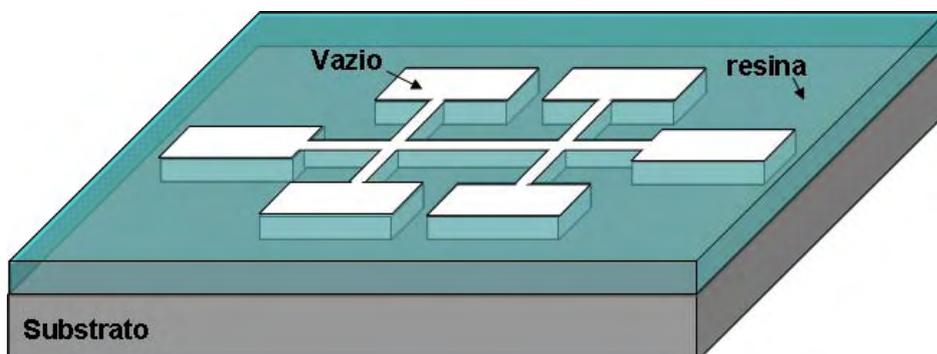


Figura 25. Litografia positiva (*lift off*). Resina com desenho da barra *Hall*, pronta para o estágio de deposição de SnO_2 .

Depois de receber luz monocromática e ser mergulhada numa solução reveladora, a superfície da resina apresenta regiões vazias em profundidade no formato da barra *Hall*, onde pode ser depositado o material SnO_2 .

O filme fino de SnO_2 foi depositado pela técnica de *sol-gel-spin-coating*, a partir de uma suspensão coloidal de SnO_2 de concentração 0,15 M. O substrato foi posicionado no aparelho de *spin-coating* e em seguida, foi gotejado com a suspensão coloidal de SnO_2 até recobrir totalmente a superfície. A figura 26 apresenta os passos de deposição.

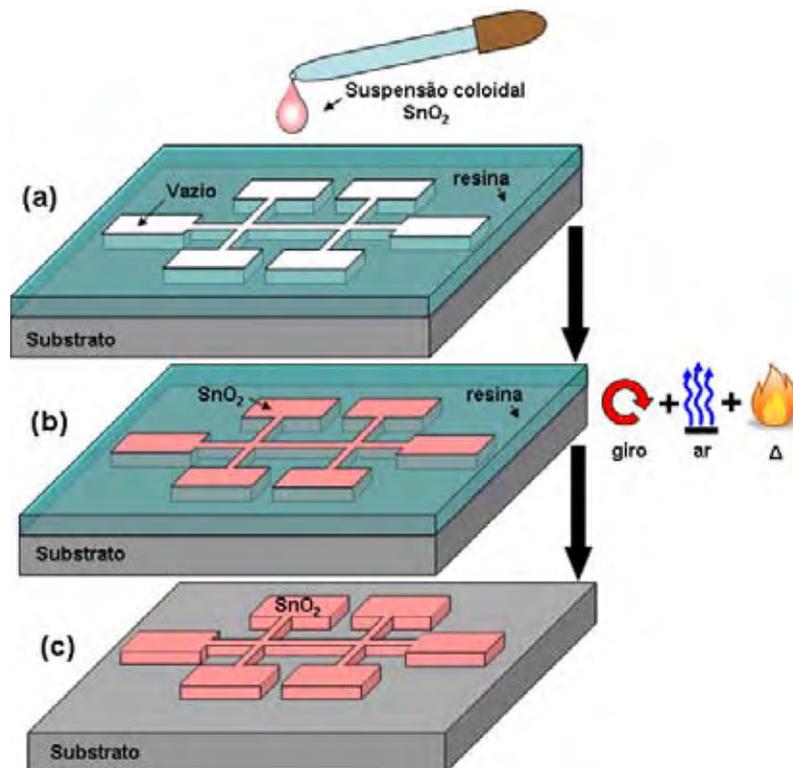


Figura 26. Deposição de filme fino de SnO_2 . (a): Substrato recebendo suspensão coloidal, (b): substrato é submetido a um giro de alta rotação, secado em ar e depois aquecido, (c): eliminação da resina e formação de SnO_2 sobre a superfície do substrato.

Para o processo de litografia positiva, foram utilizadas três espessuras de resina, 1 μm , 0,5 μm e 0,2 μm . As velocidades de rotações de *spin-coating* utilizadas para a deposição do SnO_2 foram de 2500 rpm e 5000 rpm. A partir dessas velocidades de deposição e

espessuras de resina foram realizadas quatro combinações para a deposição do filme de SnO₂:

a) Na primeira combinação foi utilizada uma espessura de resina com 1 µm e velocidade de deposição de 2500 rpm, b) Na segunda combinação foi utilizada uma velocidade de deposição de 5000 rpm, com a mesma espessura de resina (1 µm). c) Na terceira e quarta combinações, foram utilizadas resinas com espessuras de 0,5 µm e 0,2 µm respectivamente e velocidade de deposição de 5000 rpm.

Ao terminar o *spin-coating* na primeira combinação, não houve drenagem o suficiente da suspensão coloidal sobre a superfície da litografia. Certa quantidade da suspensão coloidal de SnO₂ se acumulou em excesso em algumas regiões da litografia, principalmente nas extremidades, pois a força centrífuga ocasionada pelo giro deslocava o líquido (suspensão) do centro para as extremidades da amostra. O líquido sob a ação da força centrífuga, por sua vez, não podia ser drenado para fora da superfície do substrato devido à barreira (“muro”) de resina que o impedia de sair. Desta forma, as extremidades da amostra permaneciam com excesso de suspensão coloidal após o giro ser concluído. Para contornar esse problema, aumentamos a rotação para 5000 rpm. Assim a força centrífuga exercida sobre o líquido seria maior, e poderia então haver maior drenagem das extremidades da superfície da amostra. Contudo, o aumento da força centrífuga ainda não foi o suficiente para uma drenagem significativa. Então, o próximo passo foi diminuir a espessura da camada de resina sobre o substrato. Diminuindo a barreira (muro) de drenagem poderíamos manter a mesma velocidade de rotação de giro, ou seja, de 5000 rpm.

A figura 27 abaixo apresenta micrografia das amostras obtidas pela primeira e segunda combinação de depósito de filme.

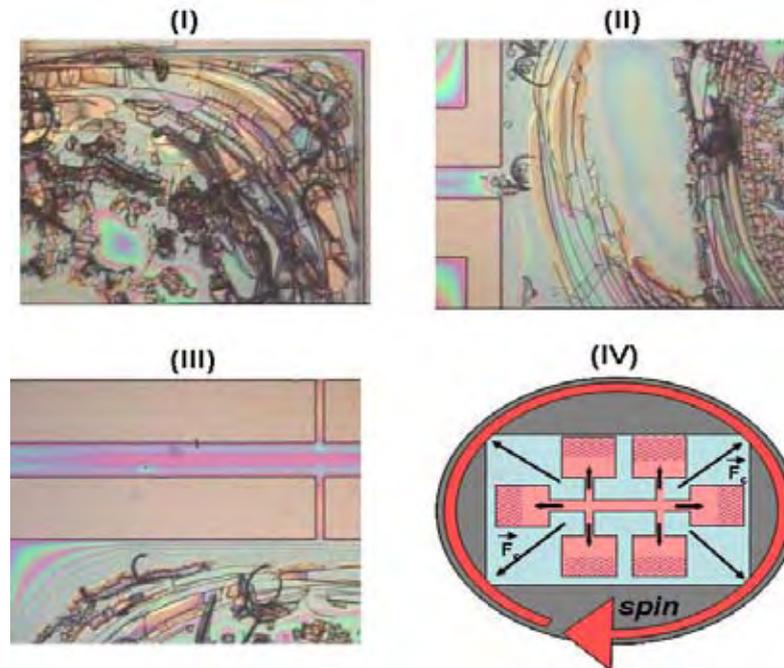


Figura 27. Micrografia de filmes finos de SnO₂ após deposição por *spin-coating*. Em (I), (II) e (III): regiões com imperfeições. (IV): Diagrama mostrando o excesso de líquido acumulado nas extremidades, deslocado devido à força centrífuga do giro.

Pode-se observar, na figura 27, regiões com imperfeições caracterizadas por trincas e desprendimento de SnO₂ devido ao excesso de material acumulado. As figuras 27(I), 27(II) e 27(III) são as regiões das extremidades de uma amostra. Com o movimento de rotação do substrato, no sentido paralelo à página, o líquido se deslocava no sentido das extremidades da amostra e ficava acumulado ali, prejudicando a homogeneidade do filme no processo de deposição de SnO₂. Para aumentar a drenagem de líquido nas extremidades da amostra, existia a opção de aumentar a velocidade de rotação de giro (acima de 5000 rpm) ou diminuir a espessura de camada de resina depositada sobre o substrato. Então, optou-se em diminuir a espessura da camada de resina. Com a diminuição da espessura da resina, o líquido sob a ação da força centrífuga, encontraria uma barreira menor e poderia seguir seu trajeto para fora da superfície da amostra. A figura 28 ilustra como seria esse processo.

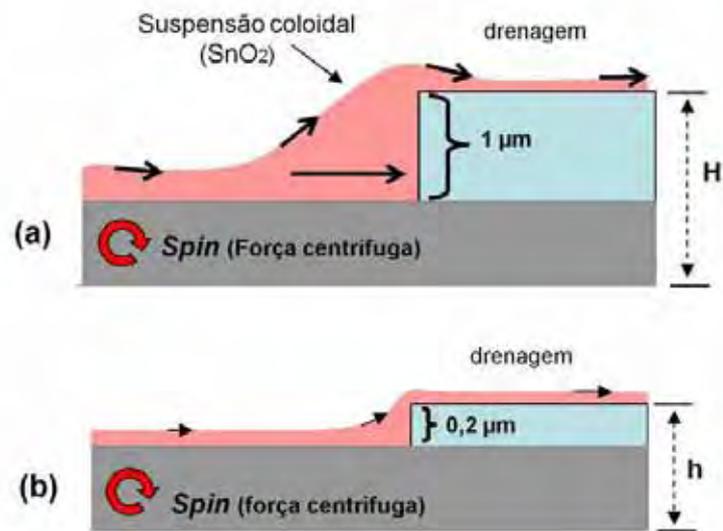


Figura 28. Drenagem da suspensão coloidal sobre a superfície da amostra. (a): camada de resina espessa com pouca drenagem, (b): camada de resina fina e maior drenagem.

Com a camada de resina mais fina, a drenagem foi mais eficiente, e assim pudemos obter amostras com maior área de deposição sem excesso de suspensão coloidal. A figura 29 a seguir apresenta micrografias de amostras obtidas pela quarta combinação de depósito, que foi de 5000 rpm e 0,2 µm.

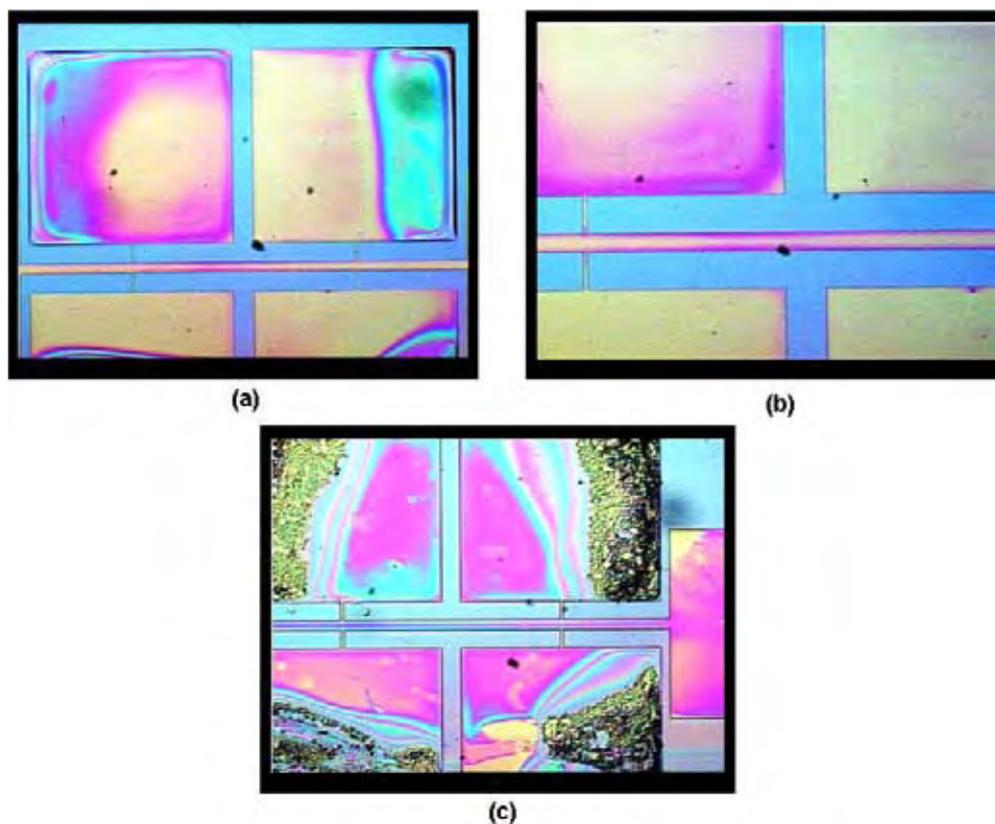


Figura 29. Micrografias para filmes finos de SnO₂ obtidos por *spin-coating*. (a) e (b) após três deposições. (c): após 9 deposições.

De acordo com a figura 29, nota-se que a superfície do filme de SnO₂ depositado, é homogênea, ou seja, sem trincas ou desprendimento do substrato para poucas camadas depositadas (Figuras 29(a) e 29(b)). Contudo, para um número maior de camadas depositadas (Figura 29c)), as extremidades da amostra começam a apresentar rugosidades e trincas com desprendimento do substrato. Apesar de ainda haver formação de regiões com defeitos, isso não prejudicou a metalização das amostras, pois como se pôde observar, as regiões não defeituosas são suficientemente grandes para deposição de contatos elétricos, evitando o aumento de resistividade interfacial que seria esperado das regiões defeituosas.

Na deposição de filmes finos por *spin-coating*, foi comum a formação de bolhas e surgimento de imperfeições. Assim, após cada depósito, a amostra era observada no microscópio, e caso houvesse surgimento de bolhas, ou qualquer outro tipo de imperfeição, a

mesma era imersa em uma solução de 10% de detergente neutro *Extran*, enxaguada com água deionizada e em seguida era seca com jato de gás nitrogênio para a retirada da camada com formação de bolhas. Após ser obtida uma camada ausente de bolhas, era então seca em ar por 10 minutos e depois calcinada em forno a 250 °C por 10 minutos para a fixação da camada de filme ao substrato. A figura 30 apresenta micrografia de uma amostra de filme com formação de bolhas no canal central da amostra.

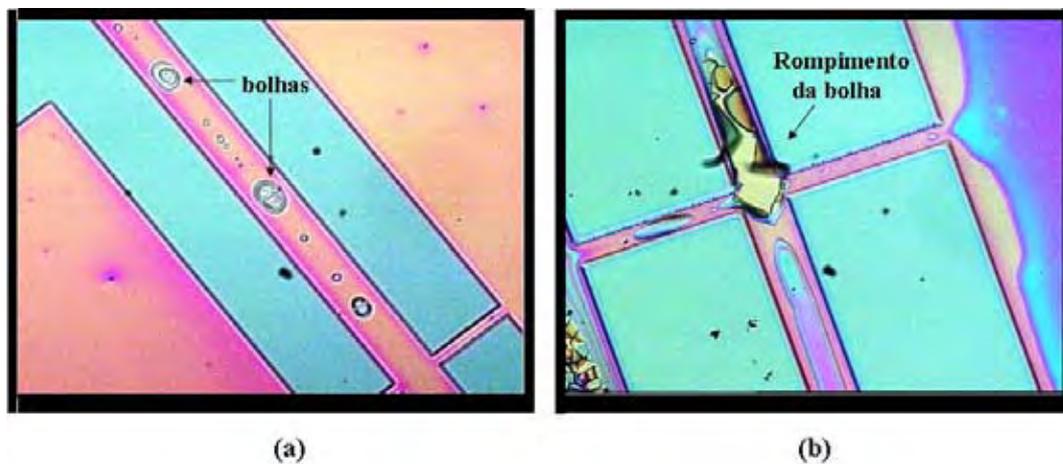


Figura 30. Micrografias de filmes finos de SnO₂. (a): formação de bolhas no canal central. (b): rompimento da bolha após calcinação de 250 °C por 10 min.

Outro tipo comum de problema foi o surgimento de pequenas imperfeições nos canais central e lateral da amostra. A imperfeição simplesmente surgia entre uma deposição e outra de modo inesperado. Não ficou claro qual a origem dessas imperfeições, já que a drenagem dos canais por giro era satisfatória. A figura 31 apresenta a micrografia de uma amostra com imperfeição entre o canal central e o canal lateral da amostra.

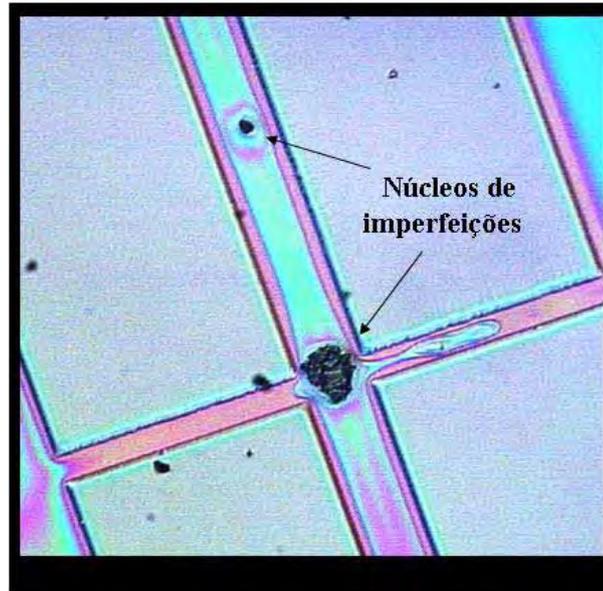


Figura 31. Micrografia para filme fino de SnO₂. Formação de imperfeições no canal de condução elétrico da amostra.

Após vários testes, foi observado que as imperfeições não se originavam nestas regiões. Estas imperfeições migravam de um sítio para outro durante o processo de gotejamento da suspensão coloidal. Com a gota formada na superfície da amostra, as regiões com trincas se desprendiam do substrato e liberavam pequenas placas de filmes na gota que podiam então migrar de uma região a outra por intermédio do líquido. Após o *spin-coating*, estas placas se depositavam em regiões onde não havia imperfeições, levando a crer que haviam se originado ali. Assim, antes de cada deposição de filme fino, a amostra era submetida a um jato de ar nitrogênio sobre sua superfície para eliminar as possíveis placas de filmes que se desprendiam das regiões com trincas, localizadas nas extremidades da amostra.

Após as deposições de SnO₂ sobre o substrato, as amostras de boa qualidade foram submetidas à metalização dos *pads* com ouro e depois recoberta com uma camada isolante conforme mostrado na figura 32.

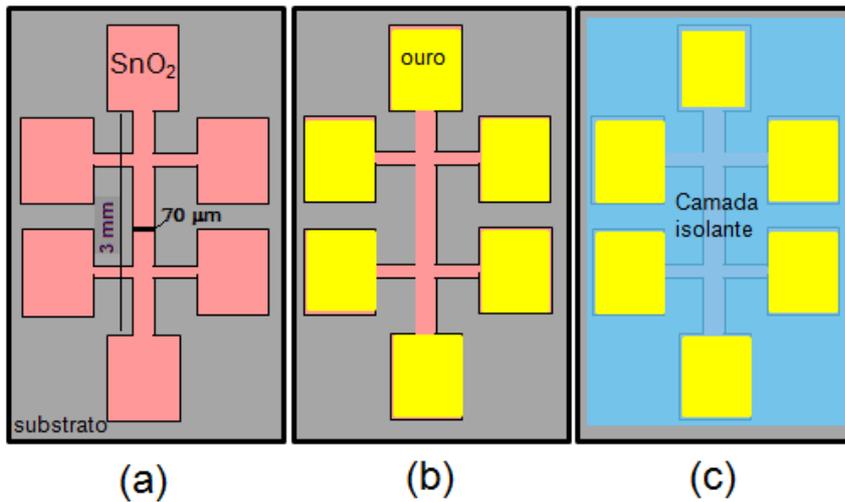


Figura 32. (a): Diagrama da amostra de filme fino de SnO₂ finalizada. (b): metalização com ouro nas regiões onde receberão contatos elétricos. (c): recobrimento da superfície de SnO₂ com camada isolante.

Em seguida a amostra era fixada em um suporte (*chip*) onde eram realizadas micro-soldaduras com ultrassom usando fios de ouro nos contatos elétricos (*pads*), conectando a amostra ao *chip* para realização de medidas de caracterização elétrica, conforme mostrado na figura 33.

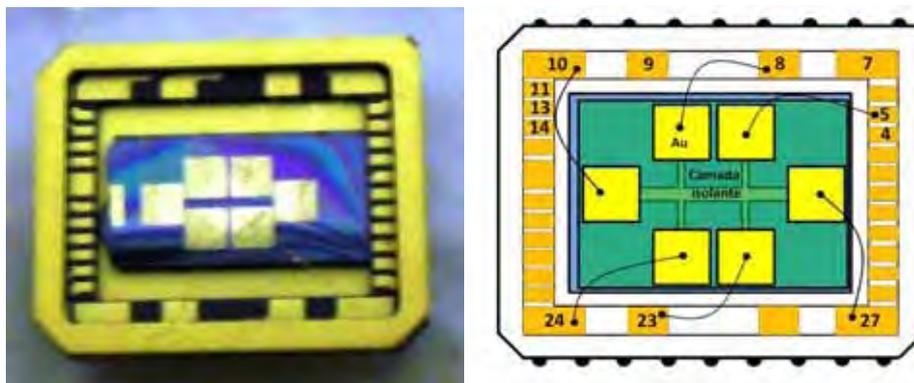


Figura 33. Amostra encapsulada e conectada ao *chip*: (esquerda) fotografia, (direita) diagrama esquemático mostrando a numeração dos contatos elétricos.

Foram produzidas amostras de filmes a partir de suspensões coloidais com diversos pHs (6, 7, 9 e 11), tanto sem dopagem e com dopagem de 0,05% de Er. Contudo, para efeito de comparação dessas amostras com amostras de trabalhos anteriores, optou-se por analisar amostras obtidas com pH convencional, ou seja, pH 7. Na seção a seguir serão apresentados resultados de resistência em função da temperatura (RxT) e corrente elétrica em função da voltagem (IxV) em diversas temperaturas e no capítulo 4 serão apresentados os resultados de decaimento da corrente foto-excitada em função do tempo para a mesma amostra, ou seja, para o filme dopado com 0,05% de Er³⁺ processada por litografia positiva.

3.2 Medidas preliminares de amostras de filmes finos obtidas pelo processo de litografia

A seguir serão apresentados alguns resultados de caracterização elétrica de filme de SnO₂:Er0,05% obtido pela técnica de *spin-coating* e processado por litografia. Isso inclui medidas de corrente elétrica em função da voltagem em diferentes temperaturas e resistência em função da temperatura.

A figura 34, a seguir, apresenta resultados de medidas de IxV em diversas temperaturas para um filme fino de SnO₂:Er0,05% obtido por litografia com pH 7 (convencional) da suspensão coloidal.

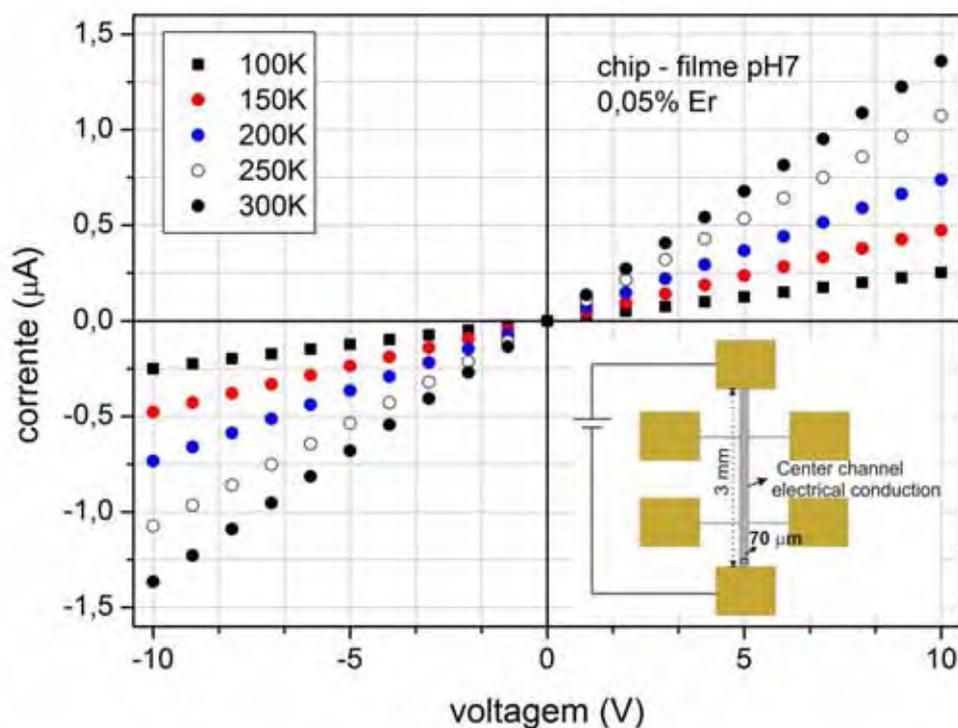


Figura 34. Medidas de corrente elétrica em função da voltagem em diversas temperaturas para uma amostra de filme fino de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,05\%$ obtida por litografia. Detalhe: diagrama mostrando os terminais utilizados na amostra.

É possível observar por meio da figura 34 um aumento linear da corrente da amostra em função do aumento da voltagem o que caracteriza um comportamento elétrico ôhmico. Também se observa um aumento no valor da corrente com o aumento da temperatura da medida, o que era esperado, pois se trata de um material semiconductor. Os terminais elétricos (*pads*) da amostra, utilizados para a realização destas medidas, estão sinalizados no detalhe da figura 34.

A amostra da figura 34 apresentou boa estabilidade elétrica durante a medida de $I \times V$, ou seja, na medida em que se aplicava o potencial na amostra, a corrente obtida era praticamente fixa, sem variação da corrente elétrica como era o caso dos filmes finos obtidos pelo método *dip-coating* e não submetidos a qualquer tipo de processamento. Estas amostras também possuem grande reprodutibilidade dos dados para medidas de $I \times V$. Tanto em vácuo (com pressão em torno de 10^{-5} torr) como para pressão e temperatura ambiente os dados

foram muito reprodutivos, ou seja, tanto em vácuo como em ar, as medidas de IxV foram idênticas, demonstrando que a camada isolante, os contatos elétricos (*pads*) e o formato da amostra (em escala micrométrica) contribuíram muito para a melhoria das amostras (seja na questão da estabilidade como na reprodutibilidade dos dados) processadas por litografia.

A figura 35 apresenta duas curvas de RxT para o filme de SnO₂:Er0,05% (pH 7) processado por litografia, juntamente com o cálculo da energia de ativação do nível mais profundo, que é mostrado no detalhe.

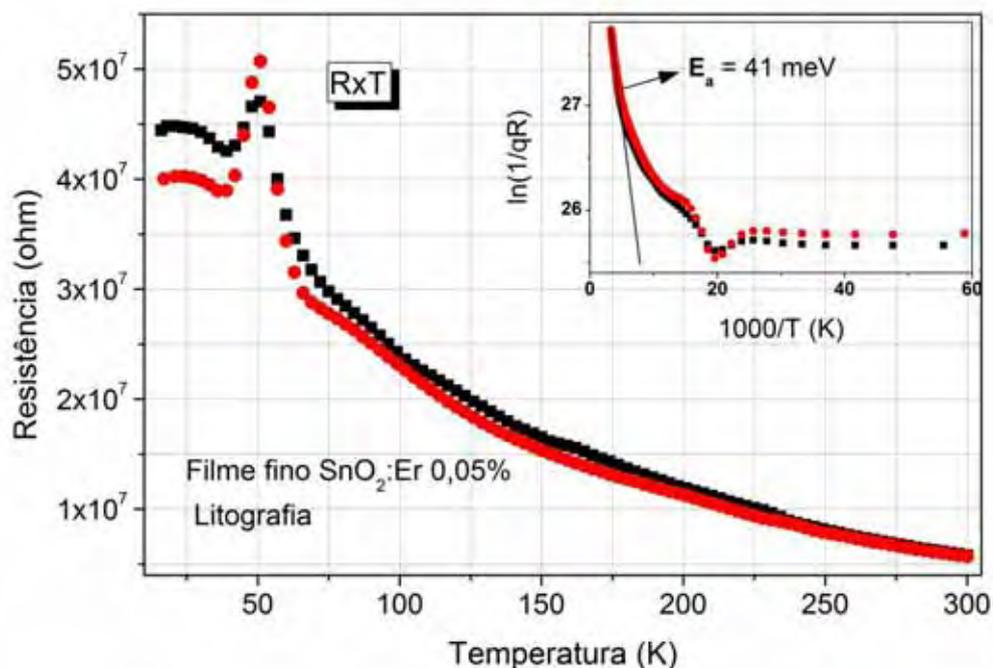


Figura 35. Resistência em função da temperatura para filme de SnO₂:Er0,05% processado por litografia. Detalhe: Gráfico de Arrhenius e E_a encontrada para intervalo de 225K a 300K.

Pode-se observar, através da figura 35, que os dados de RxT são bem reprodutíveis para amostra de filme processadas por litografia. O cálculo da energia de ativação para o intervalo de temperatura de 225K a 300K corresponde ao nível mais profundo de energia, interno ao *bandgap*, do SnO₂, como discutido no capítulo 2. O valor da energia de

ativação calculado para o nível mais profundo, para esse filme foi de 41 meV, que está próximo ao primeiro nível de defeito relacionado à ionização de vacâncias de oxigênio (JARZEBSKI; MARTON, 1976; SAMSON; FONSTAD, 1973). Para um filme dopado com mesma concentração de Er^{3+} (0,05%) obtido pela técnica *dip-coating* o valor de energia de ativação foi de 82 meV (MORAIS, 2008). O menor valor de E_a encontrado para amostra processada por litografia (41 meV) pode estar relacionada à sua maior estabilidade elétrica e/ou configuração e também a técnica utilizada para a deposição (*spin-coating*), gerando defeitos com valores menores (menos profundos) da energia de ativação.

Outra observação curiosa, na figura 35, é o pico reprodutivo em 50 K e que não é comum ocorrer para filmes obtidos por *dip-coating* (não processados por litografia). Isso pode ser constatado no detalhe da figura 39 do capítulo 4. A curva de resistência em função da temperatura (detalhe da figura 39) não apresenta nenhum pico em torno de 50 K, assim como para outras medidas de $R \times T$ em filmes finos de SnO_2 (RAVARO; SANTOS; SCALVI, 2009). Como discutido anteriormente, é provável que o processamento da amostra por litografia a tenha levado a uma configuração tal que, nos permita encontrar esse tipo de comportamento anteriormente oculto. Futuramente esse tipo de fenômeno e também outros fenômenos antes não observados, que serão apresentados no capítulo 4, deverão ser melhores investigados para esse tipo de configuração de amostras de filmes finos de SnO_2 , processadas por litografia.

O capítulo 4 a seguir, apresenta medidas de caracterização elétrica de filmes obtidos por *spin-coating* processados por litografia positiva e de filmes obtidos por *dip-coating* não processados por litografia, dopados com érbio. Por meio dessas medidas elétricas, foram observados comportamentos elétricos antes não detectáveis em filmes finos de SnO_2 obtido por *dip-coating*.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES FINOS DE SnO₂

Neste capítulo serão apresentados alguns resultados que envolvem o comportamento elétrico de filmes finos de SnO₂ dopados com Er obtidos pelas técnicas de *dip-coating* e *spin-coating*, este último processado por litografia positiva (*lift off*). Entre os resultados selecionados serão apresentados dados de resistência em função da temperatura e corrente em função da voltagem para filmes finos de SnO₂ dopados com algumas concentrações de érbio, obtidos de suspensões coloidais com diferentes pHs. Também será apresentada uma breve abordagem sobre os princípios que determinam a condutividade elétrica em semicondutores, e o princípio da técnica de decaimento da corrente elétrica foto-induzida, acompanhada de resultados para amostras dopadas com Er.

4.1 Condutividade em um material semicondutor

Em um semicondutor *tipo-n* a condutividade elétrica é dada por (SZE, 2002):

$$\sigma = nq\mu_e \quad (4.1)$$

Onde, n é a densidade de portadores, q é a carga do elétron e μ_e é a mobilidade eletrônica. A condutividade depende da densidade de portadores e de sua mobilidade na rede cristalina. Os elétrons localizados num nível de defeito próximo a banda de condução (B.C) podem ganhar energia (serem excitados) o suficiente para serem promovidos para um estado mais energético na B.C, originando um aumento da densidade de elétrons livres, que propicia

um aumento na condutividade elétrica do material. Os elétrons da banda de valência ou aprisionados em defeitos com níveis de energia abaixo da B.C, podem ganhar energia por meio do aumento da temperatura (excitação térmica) ou pela incidência de uma fonte de luz (excitação óptica) para serem elevados para um nível de maior energia na B.C. No caso particular de SnO₂, defeitos como vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho agem como doadores de elétrons (XU *et al.*, 2012) e são facilmente ionizados, gerando uma alta densidade de elétrons livres. Dessa forma, a condutividade dependerá da concentração de portadores (elétrons) no material, mas, se a mobilidade dos portadores for baixa, a condutividade será baixa. A mobilidade é determinada pela facilidade como o portador de carga é transportado num sólido. Quando um campo elétrico (E) é aplicado, o elétron é transportado num sentido, caso haja algum tipo de defeito (impurezas ionizadas, fônons) em sua trajetória, acarretará em seu espalhamento na rede diminuindo sua mobilidade. Caso o material seja formado por grãos, a região do contorno de grão também se torna uma barreira à passagem do elétron e haverá espalhamento nesta região diminuindo a mobilidade eletrônica. Isso é particularmente relevante no caso de materiais policristalinos. Neste caso, a magnitude do espalhamento dependerá do tamanho dos cristalitos, caso os cristalitos sejam muito pequenos, haverá uma grande quantidade deles e o espalhamento de elétrons devido ao contorno do grão será maior em relação ao espalhamento que ocorre no *bulk* devido às impurezas ionizadas e por fônons. Dessa forma, o espalhamento de elétrons devido ao contorno do grão acaba sendo o mecanismo dominante para esse tipo de amostra e sua condutividade é fortemente influenciada por esta região.

Considerando os principais mecanismos de espalhamento de elétrons livres a mobilidade dos filmes finos policristalinos de SnO₂ pode ser expressa como na equação 4.2 (ZHANG; MA, 1996). Na equação 4.2, outros mecanismos de espalhamento, tais como elétron-elétron estão sendo desprezados.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_r} + \frac{1}{\mu_g} \quad (4.2)$$

Onde a mobilidade μ_i é devido às impurezas ionizadas, μ_r é devido à vibração da rede (fônons) e μ_g é devido ao espalhamento no contorno de grão.

Os cristalitos de SnO₂ são unidos no limite do contorno de grão, onde há grande desordem estrutural, como visto no capítulo 2. Essa camada desordenada, também chamada de região de depleção, cria uma barreira de potencial impedindo o movimento dos portadores de carga de um cristalito para outro. Quando a camada de depleção possui um volume muito próximo ao volume do *bulk* do cristalito, a mobilidade devido ao espalhamento no contorno de grão acaba se tornando praticamente o único mecanismo, e isso deixa a amostra altamente resistiva. Neste caso, a barreira de potencial (ϕ) criada entre os grãos dificulta a mobilidade de portadores de carga entre um grão e outro. Assim, quanto menor for essa barreira de potencial (ϕ), menor será a resistência para os portadores de cargas fluírem de um grão para outro, aumentando a condutividade da amostra. Os filmes finos de SnO₂ depositados por *dip-coating* possuem resistências elétricas relativamente altas. O aumento da resistência é ocasionado por dois fatores principais, o primeiro é devido a dopagem com íons Er³⁺ que entra substitucionalmente ao íon Sn⁴⁺ na rede de SnO₂. Por possuir valência +3, o íon érbio atua como aceitador de elétrons o que gera a diminuição da condutividade elétrica devido à compensação de carga. O outro fator está relacionado ao contorno de grão destas amostras policristalinas. À medida que os cristalitos diminuem, a quantidade de cristalitos no material aumenta significativamente, e assim, a densidade de camadas de depleção (entre grãos)

distribuídas ao longo do material também aumenta. Isso acaba sendo um processo dominante na diminuição da mobilidade eletrônica entre grãos originando uma amostra mais resistiva.

A barreira de potencial no contorno de grão é influenciada pela adsorção de oxigênio. O oxigênio ao entrar em contato com a superfície do SnO₂ captura os elétrons livres da banda de condução aumentando a barreira de potencial, contribuindo para tornar a amostra mais resistiva. Esta propriedade do SnO₂ é muito explorada para o desenvolvimento de dispositivos sensores de gás. O oxigênio atmosférico (O₂) ao entrar em contato com a superfície do SnO₂ captura 1 elétron formando a espécie O₂⁻ e ali fica adsorvido resultando numa diminuição da condutividade elétrica do material. A espécie O₂⁻ pode ser removida da superfície pela diminuição da pressão externa, ou por outro estímulo que ocasione a oxidação da espécie O₂⁻ com liberação do elétron capturado para a B.C., tais como aquecimento ou incidência de luz. Assim, a condutividade do material aumenta novamente e as moléculas de oxigênio oriundas da atmosfera retornam para a mesma, sem o elétron que haviam capturado (O₂) (WATSON; IHOKURA; COLES, 1993). A figura 36 apresenta um diagrama representando a altura da barreira de potencial na presença e na ausência de oxigênio.

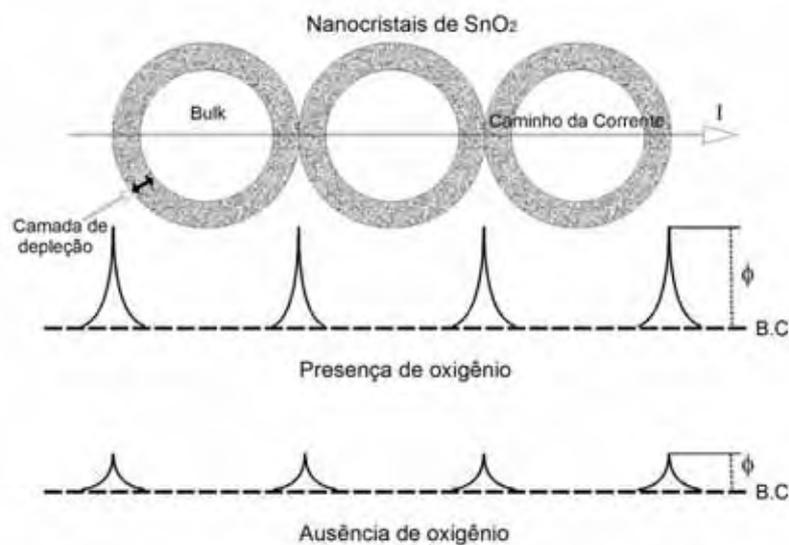


Figura 36. Barreira de potencial (ϕ) na camada de depleção de nanocristais de SnO₂ na presença e na ausência de oxigênio. B.C: banda de condução. (Adaptado de (WATSON; IHOKURA; COLES, 1993))

Com grãos com dimensões nanoscópicas, da ordem de 5-7 nm e com barreiras Schottky (ϕ) tão altas como 0,7 eV, como publicado na literatura (PINHEIRO *et al.*, 2008), é possível interpretar a região interna do grão como um poço de potencial, e portanto, poderia dar origem a estados quantizados. Outra possibilidade é que a região de depleção seria larga o suficiente para que todos os elétrons de condução no cristalito estivessem depletados. Em ambos os casos, teríamos limitações ao modelo de transporte elétrico utilizado, porém a física envolvida nisso pode ser uma proposta para um futuro trabalho.

Além de aumentar a resistência elétrica dos filmes finos, a adsorção de oxigênio na superfície do filme torna as medidas de caracterização elétricas muito instáveis, dificultando a obtenção de dados reprodutíveis, principalmente para as amostras dopadas com terras-raras, devido à alta contribuição para a resistividade advinda da compensação de cargas. Para isso, foi desenvolvido um novo método de processamento de amostras por litografia positiva, que originou amostras de filmes mais estáveis eletricamente devido às dimensões mais uniformes e a deposição de uma camada isolante sobre a superfície dos filmes conforme apresentado no capítulo 3.

Neste trabalho iremos considerar que a mobilidade devido ao espalhamento no contorno de grão seja o mecanismo dominante no transporte elétrico e assim, não será feito uso da mobilidade relacionada ao espalhamento por vibração da rede (fônons) e impurezas ionizadas. De acordo com (ZHANG; MA, 1996) a mobilidade devido ao espalhamento no contorno de grão é representada por:

$$\mu_g = A \cdot T^{-1/2} \exp\left(\frac{-\phi}{kT}\right) \quad (4.3)$$

Onde ϕ é a barreira de potencial no contorno do grão, A é uma constante.

4.1.1 Resultados

A figura 37 a seguir apresenta medidas de IxV em atmosfera ambiente para filmes finos de SnO₂ obtidos por *dip-coating* (e não processados por litografia) em função do aumento da dopagem com érbio e do aumento do pH. Devido à instabilidade da amostra, os dados foram obtidos após cinco segundo da aplicação do potencial.

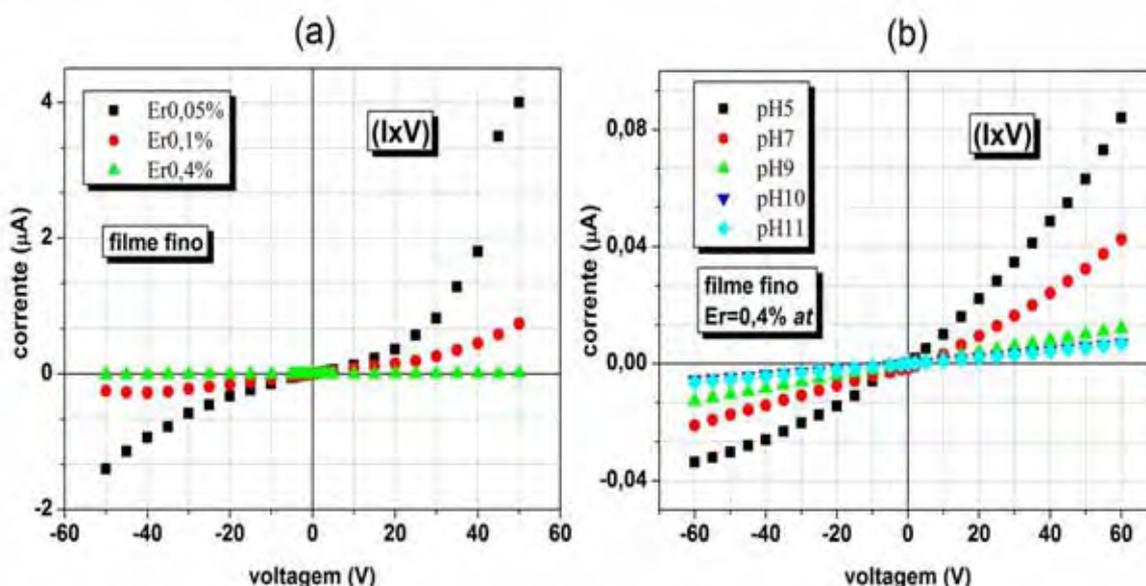


Figura 37. Medidas de IxV para filmes finos de SnO₂. (a): medidas para filmes com diferentes dopagens de érbio obtidas com pH convencional (7). (b): medidas para filmes dopados com 0,4% de Er obtidos de suspensões com diferentes valores de pHs.

De acordo com a figura 37 (a) é possível observar uma diminuição da corrente (para uma determinada aplicação de voltagem) à medida que a concentração do dopante aumenta, ou seja, o filme torna-se cada vez mais resistivo. As curvas obtidas não são perfeitamente lineares, como pode ser visto na figura 37 (a), o que indica um comportamento não ôhmico, principalmente para aplicações de potenciais mais elevados (30-60V).

O aumento da resistência dos filmes com o aumento da dopagem é devido à substituição de Sn^{4+} pelo íon Er^{3+} , que tem comportamento aceitador na matriz de 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 resistência elétrica da amostra (MORAIS, *et al.*, 2005). Dessa forma, o filme com maior concentração do dopante (0,4% de Er) é mais resistivo em relação aos outros de menor concentração. Outro fator que contribui para o aumento da resistência dos filmes é a região do contorno de grão, conforme já discutido e que será retomado em maiores detalhes mais adiante.

Na figura 37 (b) também é possível verificar o efeito do pH na condutividade dos filmes. À medida que o pH do filme diminui, a corrente aumenta (para um potencial fixo). Isso é uma indicação de que os aglomerados formados a partir de suspensões mais ácidas são maiores, o que contribui para a diminuição da concentração de barreira potencial aumentando a condutividade do filme obtido.

A tabela 4 apresenta a resistividade para filmes com diferentes dopagens de érbio e para diferentes valores de pHs. Para os gráficos de $I \times V$ que apresentaram curvas não lineares, foi realizada uma regressão linear entre as voltagens -5V e 5V para se obter uma média das resistências dos filmes, pois a partir da aplicação de baixos potenciais a curva possui comportamento linear. Assim, a partir dos dados de resistência obtidos, foram calculadas as respectivas resistividades que são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4. Resistividades para filmes finos dopados com érbio e com distintos pHs

| Filme [□] | ρ (Ω .cm) | Filme* [*] | ρ (Ω .cm) | Filme [#] | ρ (Ω .cm) |
|--------------------|------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| 0% | $1,7 \times 10^1$ | pH6 | 1,4 | pH5 | $3,3 \times 10^4$ |
| 0,05% | $1,6 \times 10^2$ | pH7 | $1,6 \times 10^1$ | pH7 | $9,4 \times 10^4$ |
| 0,1% | $1,6 \times 10^3$ | pH9 | $1,6 \times 10^2$ | pH9 | $2,4 \times 10^5$ |
| 0,4% | $2,2 \times 10^5$ | pH11 | $2,2 \times 10^2$ | pH11 | $4,2 \times 10^5$ |

Filmes com diferentes concentrações de dopagem de Er (%at)

*Filmes não dopados e com distintos pHs

#Filmes dopados com 0,4% de érbio e com distintos pHs

A seguir serão apresentados resultados de caracterização elétrica para um filme dopado com 1% de érbio obtido por *dip-coating* de uma suspensão coloidal de SnO₂ com pH 6 e não processada por litografia. A “novidade” desta amostra está relacionada ao seu pH 6, que é inferior ao pH convencional de produção de amostras (pH 7). A dopagem de 1% de érbio já é considerada uma alta concentração de dopagem. Acima dessa dopagem os filmes se tornam muito resistivos dificultando as medidas elétricas. Para filmes com dopagem de até 1% de érbio ainda é possível se obter dados estáveis realizando alguns ajustes, mas acima dessa dopagem os dados de caracterização elétrica se tornam muito instáveis e praticamente irreprodutíveis dificultando a interpretação dos dados obtidos. Isso acaba inviabilizando as medidas elétricas em filmes com concentrações muito altas de érbio. Por esse motivo, neste trabalho não são apresentados resultados de medidas elétricas para filmes com dopagem acima de 1% de érbio. A dopagem acima de 1% de érbio para filme fino é interessante apenas para melhorar a eficiência na emissão óptica, já que o aumento de concentração de centros luminescentes de Er³⁺, aumenta a intensidade na emissão de filmes finos.

A figura 38 apresenta medidas de IxV em função da temperatura para um filme fino de SnO₂:Er1% obtido de uma suspensão com pH 6 depositado por *dip-coating*. Devido à

instabilidade da amostra, os dados de corrente elétrica foram obtidos a partir de cinco segundos após a aplicação de cada voltagem.

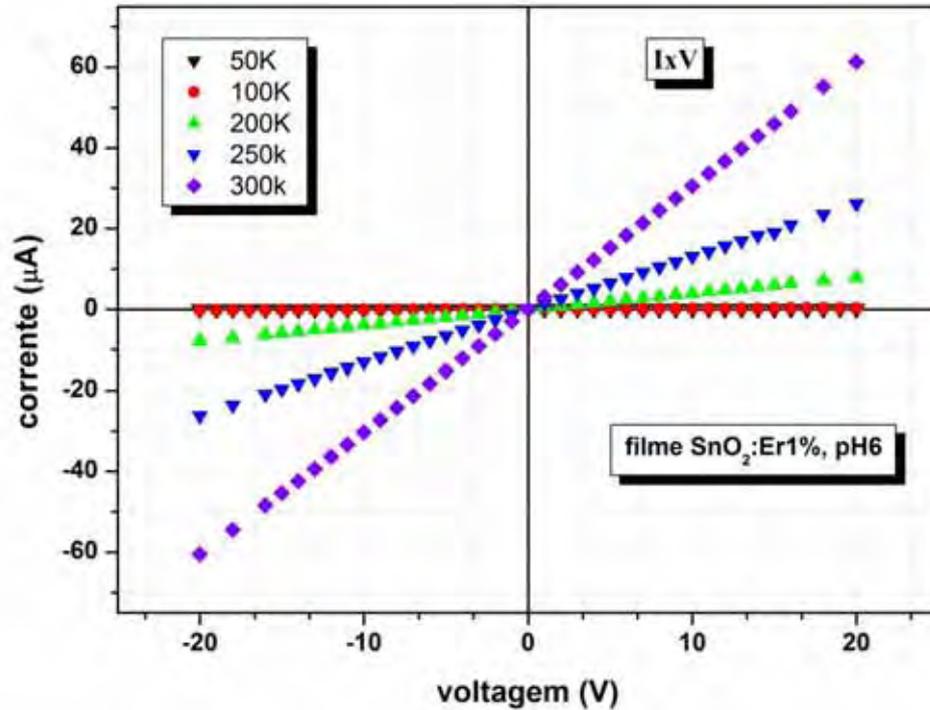


Figura 38. Medidas corrente versus voltagem para um filme fino de SnO₂:Er1% com pH6, para diversas temperaturas.

Observa-se na figura 38 que a corrente elétrica da amostra tende a aumentar à medida que a temperatura se eleva. O comportamento elétrico em função da voltagem, tanto na aplicação da voltagem positiva quanto na aplicação da voltagem negativa, é simétrico, ou seja, com características de um comportamento elétrico ôhmico.

A figura 39 apresenta a energia de ativação para a amostra de filme fino de SnO₂:Er1% com pH 6, calculada a partir do gráfico de *Arrhenius*.

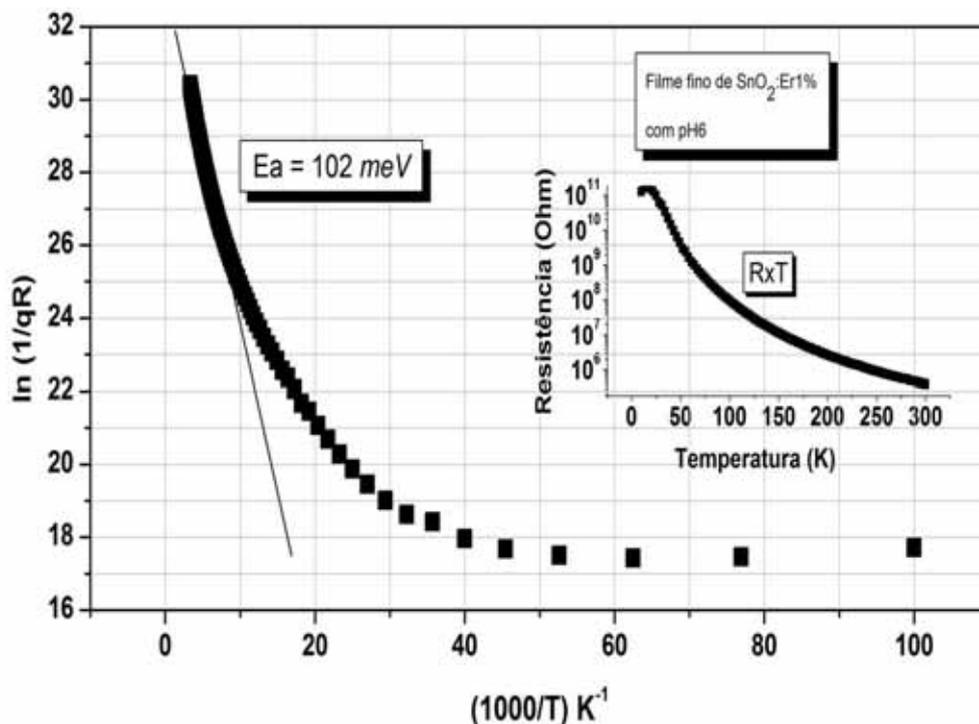


Figura 39. Curva utilizada para o cálculo da energia de ativação (E_a) do filme com pH 6, obtida a partir do gráfico de RxT . Valor de E_a encontrado para temperaturas entre 225 K e 300 K, o que corresponde ao intervalo de $1/T$ de $3,33$ a $4,44 \times 10^{-3} K^{-1}$. Detalhe: medidas experimentais de resistência em função da voltagem (RxT).

O valor da energia de ativação (E_a) do filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}1\%$ com pH 6, calculado a partir do gráfico de *Arrhenius*, ficou próximo de 102 meV. Este valor corresponde ao nível profundo de energia e está em bom acordo com o valor obtido para o segundo nível de ionização de vacâncias de oxigênio. Para um filme não dopado e com o mesmo pH 6, o valor encontrado para a E_a foi de 67 meV (RAVARO; SANTOS; SCALVI, 2009), valor este que está próximo ao primeiro nível ionização de vacâncias de oxigênio (acima de 30 meV) (JARZEBSKI; MARTON, 1976).

Convém mencionar aqui que para filmes não dopados obtidos de suspensões coloidais com pH alterado, os valores de energia de ativação encontrados foram de 67 meV, 89 meV, 135 meV e 140 meV para os filmes com pHs 6, 7, 9 e 11, respectivamente (RAVARO; SANTOS; SCALVI, 2009). A variação da 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 maior condutividade com a diminuição do pH. Assim, a variação do pH tem uma influência forte nas propriedades de transporte elétrico das amostras obtidas. Esta influência pode estar relacionada com as características físicas e químicas do aglomerado gerado a partir das ligações cruzadas Sn-O-Sn entre as partículas coloidais, que são favorecidas pelo pH ácido (HIRATSUKA *et al.*, 1992).

4.2 Medidas de decaimento da condutividade foto-excitada de filmes finos dopados com érbio.

Nesta seção será abordado como as propriedades elétricas de SnO₂ (no formato de filmes finos) podem ser afetadas pela dopagem com Er e pela alteração do pH da suspensão coloidal. Para isso será mostrada uma análise dos mecanismos de captura de elétrons fotoexcitados com energia acima e abaixo do *bandgap* da matriz de SnO₂. Para elétrons fotoexcitados com energia acima do *bandgap* foi usado o quarto harmônico de um laser de Nd:YAG ($\lambda = 266$ nm) que possui energia de 4,66 eV e para elétrons fotoexcitados com energia abaixo do *bandgap* foi utilizado um LED de InGaN ($\lambda = 450$ nm) com energia de 2,75 eV. Esse experimento consiste em se medir o decaimento da corrente elétrica da amostra em função do tempo após a saturação da mesma pela excitação com uma fonte de luz monocromática. O tempo adequado para saturação da condutividade foto-excitada da amostra foi de 5 minutos para excitação com laser e 6 minutos para excitação com LED. Após esse tempo, a fonte de luz é removida, e a partir daí é feita a medida do decaimento da corrente elétrica em função do tempo. Essas medidas foram realizadas em diversas temperaturas.

Medidas de decaimento da corrente foto-induzida em filmes de SnO₂ dopados com Er foram primeiro tratadas por Morais (2008) cujos resultados serão portanto lembrados sempre que necessário para melhor compreensão do trabalho aqui desenvolvido.

De acordo com Morais (2008), em medidas de decaimento realizadas a baixa temperatura (70K), em filmes finos de SnO₂ não dopados, foi observado que a condutividade da amostra permanecia constante por um longo período de tempo após a remoção da fonte de excitação. Esse efeito é conhecido como fotocondutividade persistente (YIN, 2012) que está relacionado a algum tipo de relaxação da rede de SnO₂ (MORAIS *et al.*, 2004). Contudo, após realizar essas mesmas medidas em temperaturas mais altas, Morais (2008) verificou que as amostras não dopadas apresentavam um decaimento exponencial da condutividade em função do tempo mais acentuado. Por esse motivo, neste trabalho foram realizadas medidas de RxT com excitação óptica a várias temperaturas com o intuito de se estabelecer um intervalo de temperatura para as medidas de decaimento. De acordo com esta medida (não apresentada neste trabalho com o intuito de simplificar a discussão e também porque pode ter havido um efeito cumulativo entre uma medida e outra, o que tornaria as medidas de RxT realizadas apenas qualitativas), a variação da resistência aumenta consideravelmente abaixo de 100 K, porém, nesta faixa de temperatura tem-se o fenômeno da fotocondutividade persistente (MORAIS *et al.*, 2004). Acima de 100 K, a variação da resistência é pequena, crescendo um pouco acima de 200K. Assim, as medidas de decaimento da condutividade fotoexcitada para o filme de SnO₂:Er1% e pH 6, foram realizadas num intervalo de temperatura entre 200 K e 300 K, onde o decaimento da condutividade da amostra é mais significativo.

De modo geral, o experimento consiste em se iluminar uma amostra, em temperatura fixa, até saturação, quando a luz é removida e o decaimento é monitorado. Quando um filme de SnO₂ é excitado opticamente a baixa temperatura, observa-se um aumento de sua condutividade, enquanto recebe a excitação luminosa. Após cessar a fonte

luminosa de excitação a condutividade do filme começa a diminuir em função do tempo e o valor da resistência em função do tempo é dado por:

$$R(t) = (K_s \cdot n(t) \cdot \mu_g \cdot q)^{-1} \quad (4.4)$$

Onde K_s é uma constante de proporcionalidade entre condutividade e resistência elétrica, $n(t)$ é a concentração de elétrons em função do tempo, μ_g é a mobilidade no contorno de grão e q , a carga do elétron. O decaimento dos elétrons fotoinduzidos da banda de condução ao nível de defeito é expresso por (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990):

$$\frac{dn}{dt} = -V_{th} \cdot \gamma_n \cdot n \cdot N_{def}^+ \quad (4.5)$$

Onde,

$$\gamma_n = \gamma_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E_{cap}}{kT}\right) \quad (4.6)$$

Onde γ_n é a seção transversal de captura (seção de choque) termicamente ativada, γ_∞ é uma constante de proporcionalidade, E_{cap} é a energia necessária para captura de elétrons pelos centros de Er^{3+} e vacâncias de oxigênio, V_{th} é velocidade térmica dos elétrons expressa por $(3kT/m^*)^{1/2}$. N_{def}^+ é a concentração de defeitos ionizados que podem ser vacâncias de oxigênio e centros de íons Er^{3+} . Considerando que os defeitos têm ionização simples, $N_{def}^0 \rightarrow N_{def}^+ + e^-$, e portanto $N_{def}^+ = n$. Resolvendo a equação (4.5), teremos:

$$n(t) = \frac{n(0)}{[1 + n(0).C_1.t]} \quad (4.7)$$

Agora substituindo as equações (4.3) e (4.7) na equação (4.4) teremos:

$$R(t) = \frac{T^{1/2} \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right) \cdot [1 + n(t).C_1.t]}{K_s \cdot A \cdot q \cdot n(0)} \quad (4.8)$$

Desta forma, R(t) é linear em função do tempo para uma temperatura fixa.

Extraindo-se a primeira derivada obtém-se:

$$\frac{dR}{dt} = K_f \cdot T \cdot \exp\left[\frac{-(E_{cap} - \phi)}{kT}\right] \quad (4.9)$$

Chamaremos de “*deriv (R)*” a primeira derivada da equação (4.9) e, para simplificação de cálculos, $K_f = [\gamma_{\infty} \cdot (3k/m^*)^{1/2} \cdot (K_s \cdot A \cdot q)^{-1}]$. Para resultar na equação de uma reta, dividimos ambos os lados da equação 4.9 por T e depois aplicamos a função ln para chegar à seguinte equação:

$$\ln \frac{\text{deriv}(R)}{T} = \ln K_f - \frac{(E_{cap} - \phi)}{kT} \quad (4.10)$$

Assim, o valor de $(E_{\text{cap}} - \phi)$ é dado por meio da inclinação da curva do gráfico de $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} . Este foi o modelo utilizado para quantificar os dados de decaimento da condutividade em função do tempo das amostras de filmes finos.

Morais (2008) analisou amostras de filmes finos de SnO_2 , dopadas com diferentes concentrações de Er: 0,0%, 0,05% e 0,1% e 4%. Através dos experimentos nestas amostras foi verificado que o decaimento da corrente fotoexcitada é dependente da concentração do dopante érbio e da temperatura de medida. Assim, quanto maior a temperatura e maior a concentração de dopante, maior é a taxa de decaimento ou taxa de captura dos elétrons pelos níveis de defeitos. De acordo com Morais, (2008), o modelo de captura de elétrons prevê a captura de elétrons por defeitos relacionados a vacâncias de oxigênio e por centros de Er^{3+} . Os dois processos participam na captura de elétrons, no entanto possuem seções de choque e tempos de captura diferentes. Amostras dopadas com érbio apresentam um decaimento mais rápido em relação à amostra não dopada, por isso o autor acredita que a captura por centro de Er^{3+} é dominante para curtos intervalos de tempo e a partir de intervalos de tempo maiores a captura por vacâncias de oxigênio passa a competir com os centros de Er^{3+} . Dessa forma, foi escolhido um intervalo de tempo pequeno de até 40 segundos logo após a excitação destas amostras para fazer uso do modelo de captura de elétrons. Os valores de $(E_{\text{cap}} - \phi)$ encontrados foram de 110 meV, 78 meV, 70 meV e 118 meV para os filmes com 0,0%, 0,05%, 0,1% e 4% de Er, respectivamente. Ainda que o modelo preveja a captura de elétrons por defeitos relacionados a vacâncias de oxigênio e por centros de Er^{3+} , não é capaz de quantificar separadamente a energia relacionada ao contorno de grão (barreira de potencial ϕ) e energia de captura E_{cap} . Para se obter o valor de E_{cap} , com esse modelo, necessitamos usar valores de ϕ encontrados na literatura. Um valor típico de ϕ indica um valor de 30 meV (ZHANG; MA, 1996) que se referem a amostras de filmes finos com tamanho de cristalitos muito maiores do que os nossos. Desta forma acreditamos que o valor de ϕ para nossas amostras sejam maiores

do que 30 meV e para isso necessitamos desenvolver um modelo que quantifique somente a barreira de potencial entre grãos. Mais recentemente Pinheiro *et al.*, (2008) encontrou valores para ϕ da ordem de 700 meV em filmes finos de SnO₂ dopado com Ce³⁺.

4.2.1 Resultados

Na figura 40 logo abaixo são apresentados resultados de decaimento da condutividade em função do tempo para um filme fino de SnO₂:Er1% obtido a partir de suspensão com pH 6, foto-excitada com o quarto harmônico do laser *Nd:YAG* (266 nm), pulsado em alta energia. A novidade desta análise está relacionada com o pH da amostra obtida que é um pH inferior as amostras analisadas por Morais (2008).

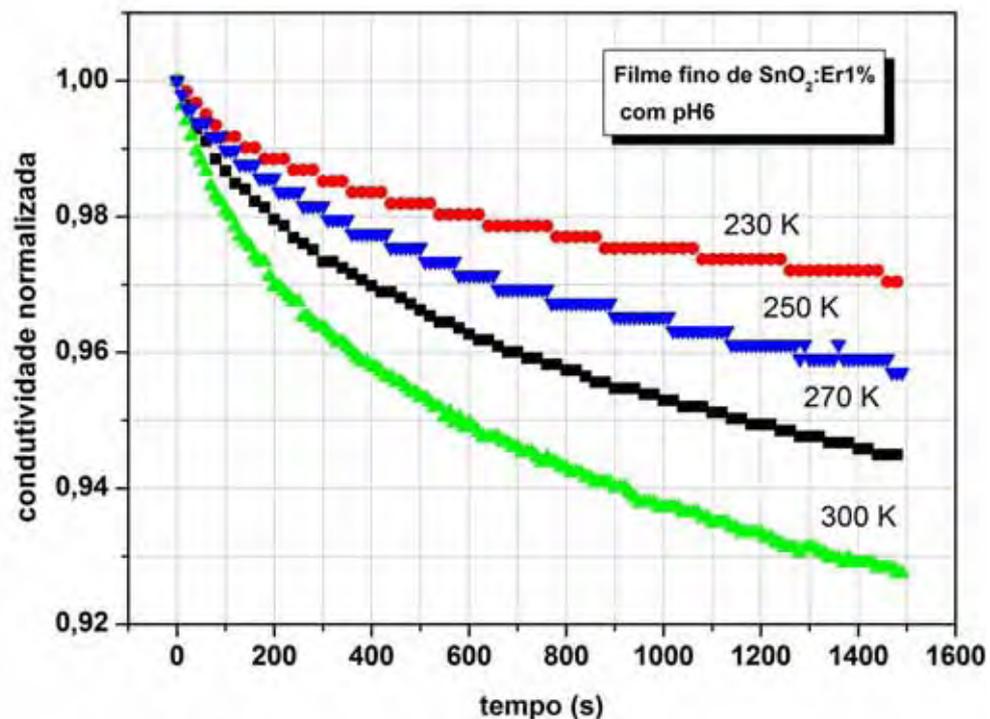


Figura 40. Medidas de decaimento da condutividade em função do tempo para filme fino de SnO₂:Er1% com pH 6. Excitação feita com laser *Nd:YAG* com harmônico em 266 nm.

Nas medidas mostradas na figura 40, a foto-excitação na amostra permanecia durante cinco minutos num ambiente escuro, conforme já mencionado. Após este tempo, iniciava-se a medida de decaimento da condutividade elétrica em função do tempo em temperaturas fixas, pré-determinadas. Observa-se, pelas curvas de condutividade normalizada da figura 40, que o decaimento da amostra é mais rápido à medida que a temperatura aumenta. O decaimento da corrente fotoexcitada a 300 K após o tempo de 1500 s foi de 8% em relação à corrente inicial. A diminuição da condutividade da amostra em função do tempo está de acordo com a equação (4.7), que prevê o decaimento em função do tempo. Assim, a figura 41 a seguir apresenta um gráfico da resistência normalizada em função do tempo, obtido a partir dos dados de decaimento da condutividade.

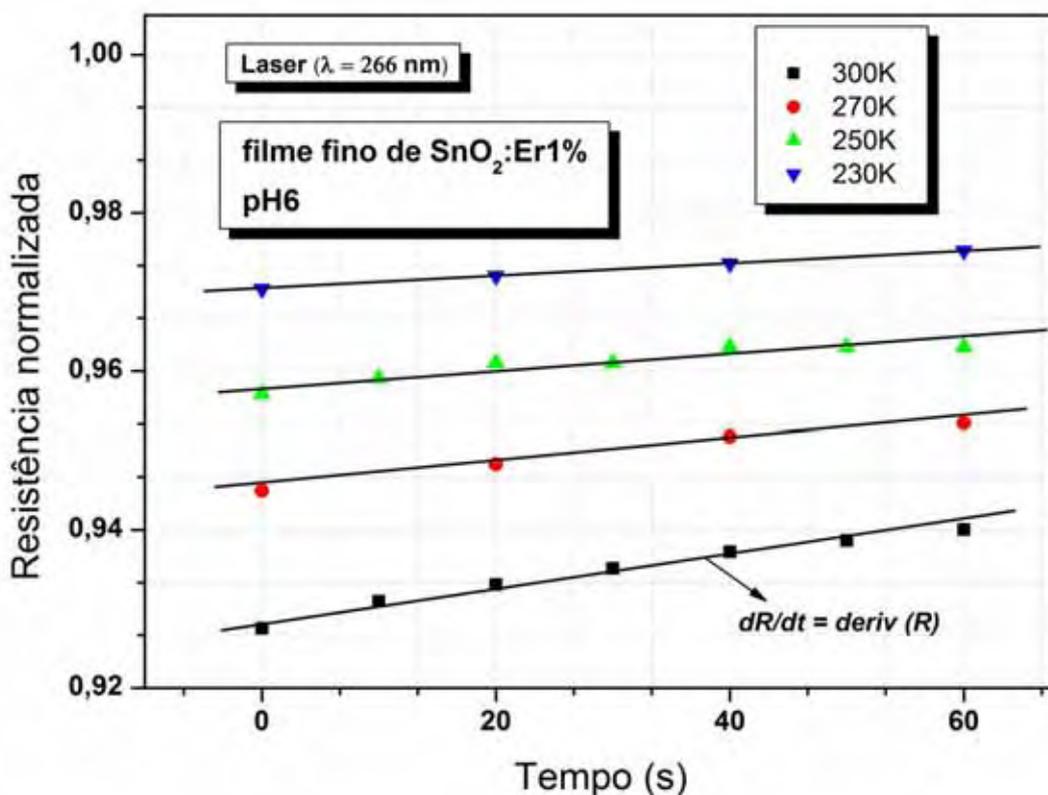


Figura 41. Resistência normalizada em função do tempo para filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}1\%$ com pH 6.

De acordo com Morais (2008), o modelo para o decaimento prevê a captura de elétrons tanto por centros de Er^{3+} como para defeitos relacionados à vacância de oxigênio. Os dois defeitos são participativos no processo de captura, sendo que cada um possui seção de choque e tempo de captura diferente entre si. Sendo assim, foi observado que à medida que a concentração de érbio no filme aumenta o decaimento se torna cada vez mais rápido nos segundos iniciais de medida, assim acredita-se que a captura por centros de Er^{3+} é dominante para curtos intervalos de tempo e a partir de intervalos de tempo maiores a captura por vacâncias de oxigênio passa a competir. Dessa forma foram escolhidos os 60 s iniciais de medida, para garantir que a análise esteja sendo feita somente para o nível dominante de captura.

A partir das retas obtidas das curvas de resistência em função do tempo, para os 60 s iniciais de medida, é possível estimar o coeficiente angular ($\text{deriv}(R)$) para cada temperatura e graficar $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} com esses dados, conforme previsto pela equação 12. A partir deste gráfico gerado (figura 42), é possível calcular novamente a inclinação da reta que fornece a quantidade $(E_{\text{cap}} - \phi)$. A figura 42 apresenta o gráfico de $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} .

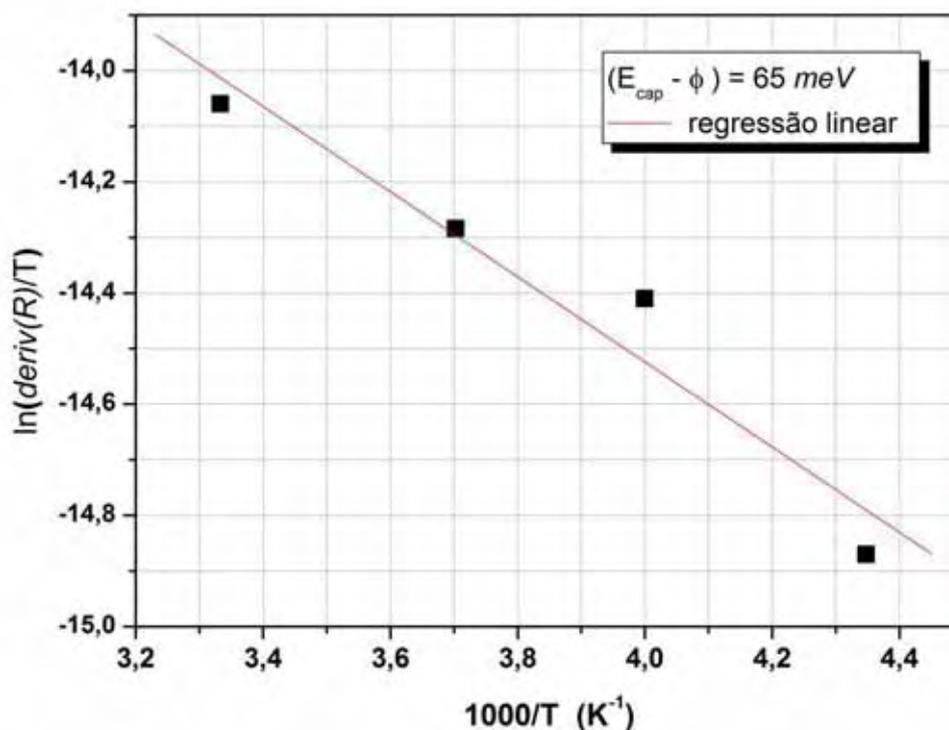


Figura 42. Gráfico de $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} para amostra de filme fino de $\text{SnO}_2:\text{Er}1\%$ com pH 6.

Através da figura 42 é possível observar a inclinação negativa da curva, o que está de acordo com a equação (4.10). A quantidade $(E_{\text{cap}} - \phi)$ encontrada para esta amostra foi de 65 meV, valor menor em relação ao encontrado por Moraes (2008), para filmes dopados com érbio, sendo 110 meV para um filme não dopado, 78 meV, 70 e 118 meV para filmes dopados com 0,05%, 0,1% e 4% de érbio, respectivamente. O menor valor de $(E_{\text{cap}} - \phi)$ encontrado para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}1\%$ com pH 6, é outra indicação de que o nível de energia dos defeitos existentes em SnO_2 pode estar sendo alterados pelo efeito do pH. De acordo com o que foi discutido no início deste capítulo e no capítulo 2, a alteração do pH das suspensões coloidais de SnO_2 influencia fortemente nas propriedades elétricas dos filme obtidos (RAVARO; SANTOS; SCALVI, 2009). Esta influência pode estar relacionada com as características físicas e químicas do aglomerado formado a partir das ligações cruzadas Sn-O-Sn entre as partículas coloidais, que são favorecidas pelo pH ácido (HIRATSUKA *et al.*, 1992).

Para amostras muito resistivas, foram encontrados valores da barreira de potencial (ϕ) entre 0,6 eV e 1,2 eV (TANSLEY; NEELY, 1984). Mais recentemente Pinheiro *et al.*, (2008) encontrou para ϕ um valor de 0,7 eV para um filme dopado com Ce^{3+} . Utilizando o valor de ϕ encontrado pelo último autor (0,7 eV), o valor de E_{cap} para o filme de $SnO_2:Er1\%$ com pH 6 seria próximo de 765 meV. Este valor está bem acima do valor encontrado por Moraes (2008), pois o referido autor utilizou o ϕ no valor de 30 meV, que corresponderia a filmes com tamanho de cristalitos muito maiores que os nossos. Utilizando-se o valor de ϕ igual a 0,7 eV para os filmes de Moraes (2008), o “novo” valor de E_{cap} encontrados para suas amostras seriam de: 810 meV para o filme não dopado; 770 meV para um filme dopado com 0,1% de érbio e 818 meV para um filme dopado com 4% de érbio. Porém, estes valores de E_{cap} continuam ligeiramente maiores em relação ao filme de $SnO_2:Er1\%$ com pH 6, confirmando mais uma vez que o pH da suspensão coloidal tem forte influência sobre os níveis de energia dos defeitos dos filmes analisados.

A seguir são apresentados resultados de decaimento para um filme obtido por *spin-coating* e processado por litografia. Essas amostras processadas por litografia se mostraram muito mais estáveis e reproduzíveis em comparação com os filmes obtidos anteriormente pela técnica de *dip-coating*, e que não receberam processamento por litografia. Assim, os resultados apresentados possui alto grau de confiabilidade. Inicialmente foi escolhido um filme não dopado para as medidas de decaimento. As medidas de $I \times V$ sob baixa pressão e atmosfera ambiente se mostraram muito estáveis e reprodutivas. Contudo, para medidas de decaimento deste filme, o laser de *Nd:YAG* (266 nm) utilizado para a excitação acabou danificando a camada isolante de resina sobre o filme dificultando a interpretação dos dados obtidos, uma vez que isso permite a incorporação de oxigênio na superfície. A figura 43 a seguir apresenta algumas imagens obtidas com microscópio óptico desta amostra danificada.

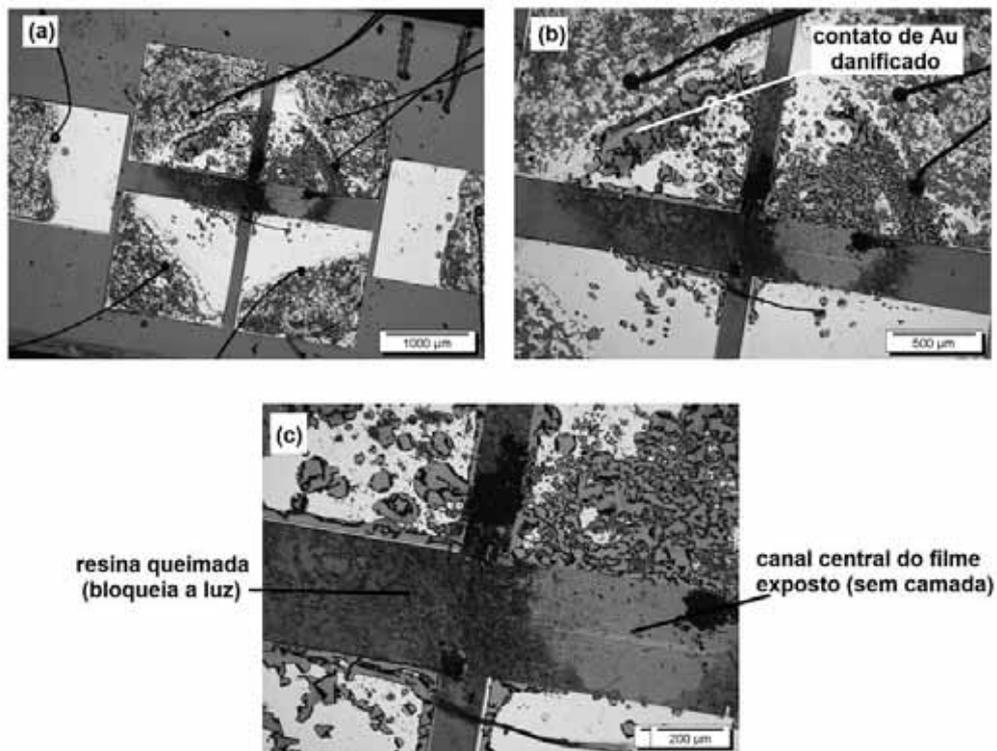


Figura 43. Micrografias da amostra processada por litografia após exposição ao laser. Em (a): aumento de 25x. (b): aumento de 50x e (c): aumento de 100x.

Através da figura 43 (a) é possível localizar a região onde o feixe do laser danificou a amostra, ou seja, a região circular com borda escura no centro da amostra. Também pode-se observar os contatos de ouro (Au) danificados (figura 43(b)) e a direita da figura 43(c) o canal central do filme exposto à atmosfera ambiente e do lado esquerdo, observa-se a resina queimada bloqueando a passagem de luz, o que impossibilitou a excitação adequada do filme com laser e o prosseguimento das análises de decaimento. Assim, para a realização de novas medidas de decaimento dos filmes processados por litografia, optou-se por uma fonte de excitação de menor potência que não danificasse o filme, o LED de *InGaN*. Deve-se ressaltar que esta fonte possui energia de 2,75 eV, ou seja, menor que o *bandgap* de SnO_2 que é em torno de 3,6 eV (LI *et al.*, 2012).

Na figura 44 a seguir são apresentados resultados de decaimento da corrente elétrica fotoexcitada em função do tempo para um filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,05\%$ obtido a partir de

suspensão coloidal com pH 7, por litografia, excitado com um LED de *InGaN* ($\lambda = 450$ nm). A novidade desta análise está relacionada com o processo de obtenção da amostra (litografia *lift-off*), a energia de excitação inferior ao *bandgap* da matriz e o intervalo de temperatura de análise do decaimento (40K a 190K) que é um intervalo de temperatura inferior as análises realizadas por Moraes (2008), para amostras dopadas com Er^{3+} .

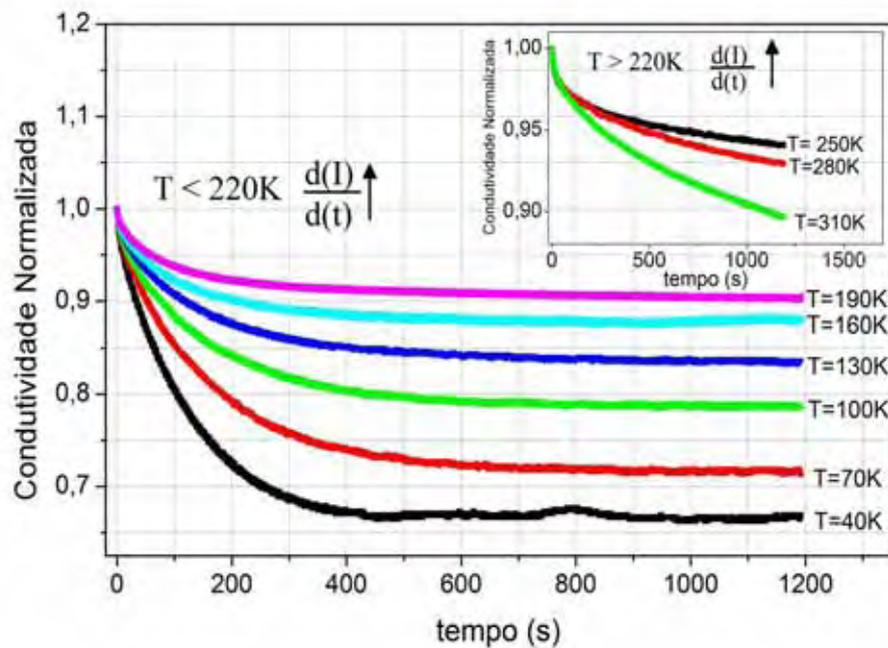


Figura 44. Decaimento da corrente fotoexcitada com LED de $\lambda = 450$ nm para filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,05\%$ obtido por litografia e pH convencional (pH 7). Detalhe: Decaimento da condutividade de 250K a 310K.

Observa-se, pelas curvas da figura 44, que o decaimento da condutividade da amostra se torna mais lento à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento é observado até a temperatura em torno de 190K. Acima de 190K, o decaimento da condutividade se inverte, ou seja, a velocidade de decaimento aumenta com o aumento da temperatura (detalhe da figura 44) estando de bom acordo com estudos realizados por Moraes em filmes finos de SnO_2 dopados com Er^{3+} para o mesmo intervalo de temperatura (200-310K) excitados com laser $\lambda=266$ nm (energia acima do *bandgap* do SnO_2).

Abaixo de 200K, Morais observou que após a excitação com laser (266nm), os filmes dopados com Er^{3+} apresentavam um decaimento da condutividade extremamente lento, praticamente inexistente, fenômeno esse conhecido como fotocondutividade persistente (FP) (MORAIS *et al.*, 2004) e por isso não pode analisar o decaimento da condutividade neste intervalo de temperatura. Contudo, para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,05\%$ obtido por litografia, excitado com LED (450 nm), apresentado neste trabalho, foi observado um aumento do decaimento da condutividade para temperaturas abaixo de 200 K ($T < 200$ K), onde Morais não havia conseguido observar, para seus filmes excitados com laser (266 nm). Esse efeito pode estar relacionado com o tipo de processamento, que agora permite observar o que antes não seria possível, ou com a energia utilizada para a excitação do filme.

Em relação à questão da energia de excitação utilizada para as medidas de decaimento é provável que para filmes excitados com energia acima do *bandgap* (266nm), tanto elétrons do nível de defeito quanto os elétrons da banda de valência (B.V) (geração de pares elétron-buraco) são promovidos para a banda de condução (B.C), originando uma densidade maior de elétrons livres na B.C. Para filmes excitados com LED (450nm), somente elétrons de níveis de defeitos internos ao *bandgap* são promovidos para a B.C., originando menor densidade de elétrons livres em comparação com o laser (266 nm). Lembrando que SnO_2 é naturalmente um material do tipo n, devido a grande concentração de elétrons livres (GERALDO *et al.*, 2006) gerada pelas vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho. Nos dois casos, o nível de Fermi (E_F) pode ser deslocado para acima da B.C (sendo mais pronunciado para o laser) originando um valor de energia de captura efetivo ($*E_{\text{cap}}$) menor em relação a energia de captura medida em relação à base da banda de condução (E_{cap}). E_{cap} pode ser entendida como a energia de ativação necessária para a relaxação da rede e o elétron poder retornar a sua posição inicial menos energética, aprisionado ao defeito. A figura 45 a seguir, apresenta um diagrama esquematizando o deslocamento do nível de Fermi acima

da B.C (alterando o valor de E_{cap}) em função da energia de excitação por meio do uso de LED de InGaN e do quarto harmônico do laser Nd:YAG. A figura 45 também apresenta, a esquerda, o diagrama da barreira de potencial ϕ no contorno de grão do SnO₂.

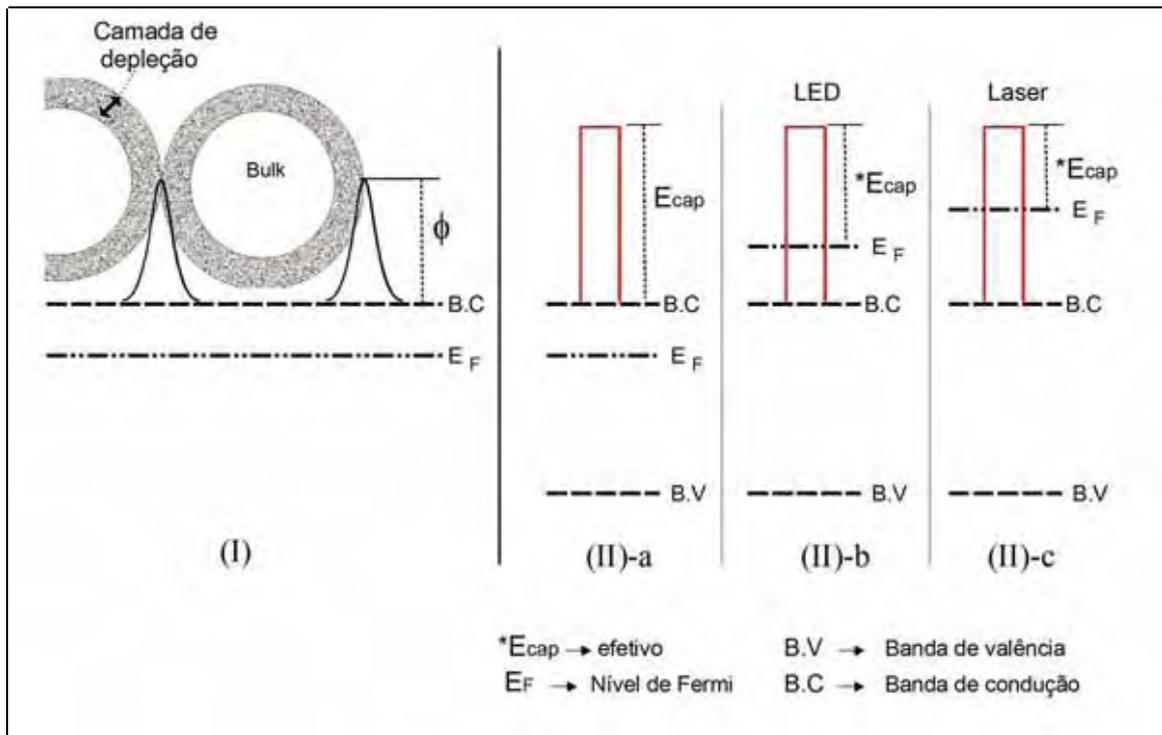


Figura 45. (I): Diagrama da barreira de potencial (ϕ) em função da espessura da camada de depleção.(II)-a: E_{cap} no estado fundamental. (II)-b, (II)-c: $*E_{cap}$ efetivo para excitação com LED e Laser, respectivamente.

A camada de depleção no contorno de grão possui uma barreira de potencial (ϕ) concomitante entre os grãos diminuindo a mobilidade eletrônica nessa região.

Para filme excitado com laser (266 nm), logo após cessar a excitação, há pelo menos dois tipos recombinações de portadores de carga: o de elétron-buraco (B.C→B.V), recombinação que é rápida, e os de centros de captura de elétrons relacionados aos defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e de Er³⁺ (B.C.→ nível de defeito), recombinação que é mais lenta. Já para o filme dopado com Er³⁺ excitado com LED (450nm) há somente captura de elétrons por centros de defeitos localizados internamente ao *bandgap* (SZE, 2001).

No caso do filme obtido por *spin-coating* e processado por litografia *lift-off* é possível que o tamanho do grão seja maior, o que faz diminuir a densidade de barreiras no contorno de grão e consequentemente aumentar a mobilidade eletrônica, pois esses filmes são eletricamente mais estáveis e mais reproduzíveis em relação aos filmes obtidos por *dip-coating* e não processados por litografia.

A figura 46 a seguir apresenta um gráfico da resistência em função do tempo, obtido a partir dos dados de decaimento da condutividade do filme de SnO₂:Er0,05% processado por litografia, para o intervalo de temperatura entre 40 K e 190 K.

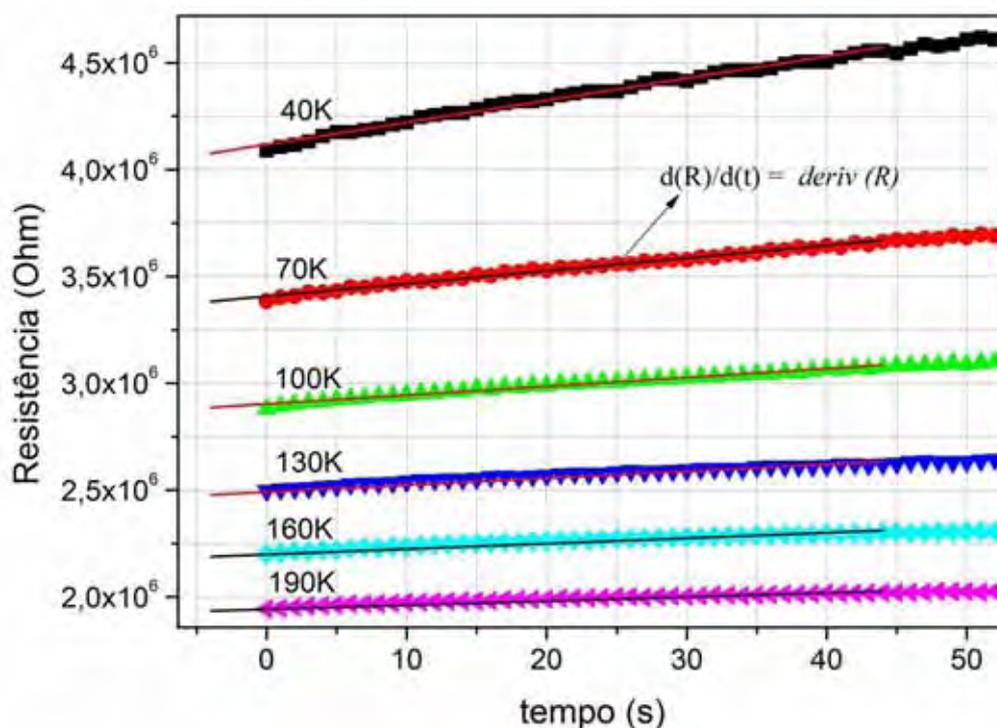


Figura 46. Resistência em função do tempo para o filme de SnO₂:Er0,05% obtido por litografia e pH convencional (7).

A partir das retas obtidas das curvas de resistência em função do tempo, para os 40 s iniciais de medida, é possível estimar o coeficiente angular ($\text{deriv}(R)$) para cada temperatura e graficar $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} com esses dados, conforme previsto

pela equação (4.10). A partir deste gráfico gerado, é possível calcular novamente a inclinação da reta que fornece a quantidade $(E_{\text{cap}} - \phi)$. A figura 47 apresenta o gráfico de $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} .

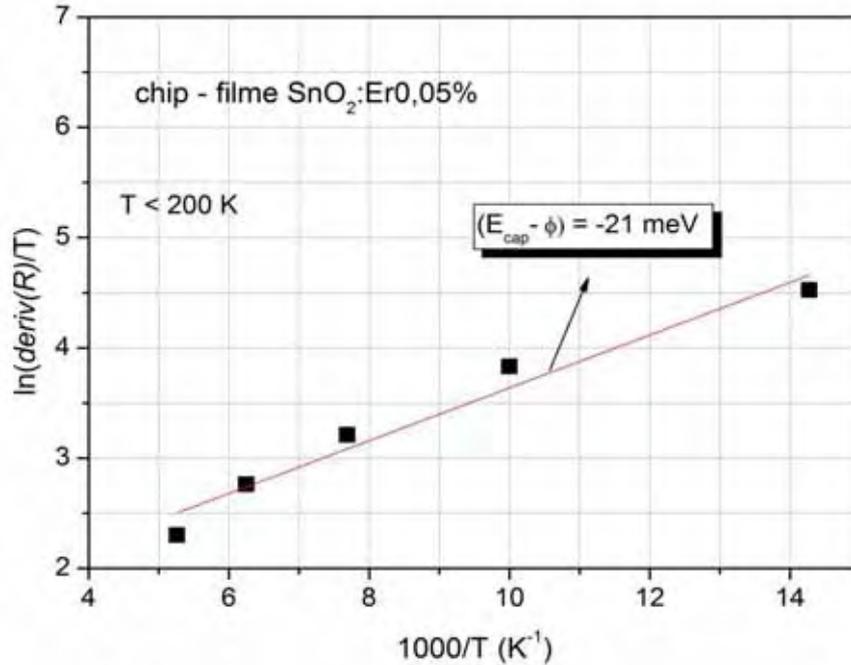


Figura 47. Gráfico de $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} para amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}_{0,05\%}$ processada por litografia e pH convencional (7).

O gráfico de $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} fornece uma regressão linear com inclinação positiva entre os pontos de medida fornecendo um valor negativo de $(E_{\text{cap}} - \phi)$ que contraria a teoria apresentada na seção anterior, relacionada ao decaimento. A quantidade $(E_{\text{cap}} - \phi)$ encontrada para esta amostra foi de -21 meV . Uma hipótese para este valor negativo é de que a baixa temperatura ($T < 200 \text{ K}$), o valor da energia de captura (E_{cap}) tenha diminuído, já que ela está relacionada a algum tipo de relaxação da rede. Assim, a baixa temperatura o relaxamento local da rede, em torno do defeito, seria de tal forma que a energia de captura seria menor em relação a barreira de potencial, já que essa última pode ser considerada fixa com um valor próximo de $0,7 \text{ eV}$ (PINHEIRO, *et al.*; 2008). Assim, o valor de E_{cap} para essa amostra processada por litografia, analisada abaixo de 200 K , seria de 679 meV . A figura 47

apresenta medidas de decaimento da corrente foto-excitada em função do tempo, realizadas em temperaturas acima de 220 K para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,05\%$. A figura 47 também apresenta medidas de resistência em função do tempo e um gráfico de $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função do inverso da temperatura (K^{-1}) gerados a partir dos dados de decaimento desta amostra. A análise deste decaimento, para um intervalo de temperatura acima de 220 K, fornece um valor positivo para $(E_{\text{cap}}-\phi)$ em torno de 35 meV, estando de acordo com o valor positivo de $(E_{\text{cap}}-\phi)$ encontrado anteriormente para SnO_2 dopado com Er^{3+} (MORAIS, 2008). Assim, o valor de E_{cap} para temperatura acima de 220 K seria de 735 meV, ou seja, valor maior em relação ao E_{cap} encontrado para temperaturas abaixo de 200 K, que foi de 679 meV.

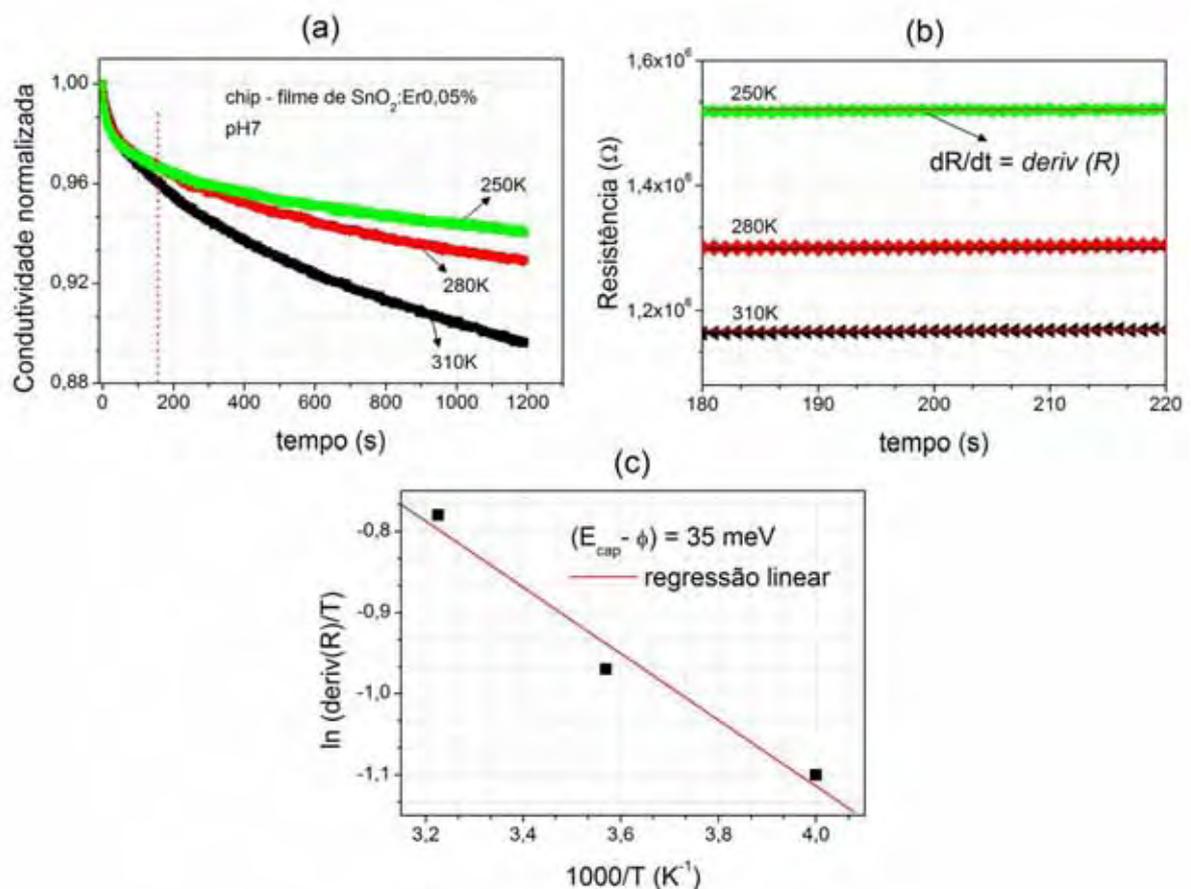


Figura 48. (a): Medidas de decaimento para filme de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,05\%$ obtido por *spin-coating* e processado por litografia para temperatura acima de 220 K. (b) Gráfico da resistência em função do tempo com extração das tangentes ($\text{deriv}(R)$). (c) Gráfico de $\ln(\text{deriv}(R)/T)$ em função de T^{-1} com regressão linear para obtenção de $(E_{\text{cap}}-\phi)$.

Como pode ser observado, na figura 48(a), a análise do decaimento para temperaturas acima de 220 K foi realizada após 180 s de medida devido a sobreposição das curvas nos instantes iniciais de medida. Para efeito de comparação, também foi realizada a análise do decaimento para temperaturas abaixo de 200 K no mesmo intervalo de tempo (180 s a 220 s) e o valor de $(E_{\text{cap}}-\phi)$ encontrado foi de -33 meV.

De maneira geral, o valor positivo de $(E_{\text{cap}}-\phi) = 35$ meV encontrado para temperaturas acima de 220 K e o valor negativo de $(E_{\text{cap}} - \phi) = -33$ meV, encontrado para temperaturas abaixo de 200 K, independem do intervalo de tempo escolhido, e mostram que a energia de captura está sendo alterada em função do intervalo de temperatura de medida.

O valor de $(E_{\text{cap}}-\phi)$ encontrado para a amostra de $\text{SnO}_2:\text{Er}$ 0,05% processada por litografia ($T > 220$ K) é menor em relação as amostras de $\text{SnO}_2:\text{ErX}\%$ não processadas, analisadas no mesmo intervalo de temperatura por Morais (2008). Sendo 110 meV para um filme não dopado, 70 meV para um filme dopado com 0,1% de érbio e 118 meV para um filme dopado com 4% de érbio. Para o filme (apresentado neste trabalho) dopado com 1% de érbio obtido de uma suspensão coloidal com pH 6 (sem processamento) o valor de $(E_{\text{cap}}-\phi)$ encontrado foi de 65 meV, ainda acima do valor encontrado para o filme processado por litografia (35 meV). A tabela 5 apresenta os valores de $(E_{\text{cap}}-\phi)$ e E_{cap} para as amostras apresentadas neste trabalho e para amostra do trabalho de Morais *et al* (2008) para melhor visualização dos resultados.

Tabela 5. Valores de energia de captura para filme processado por litografia e filmes sem processamento com diferentes dopagens de érbio.

| Filme SnO ₂ | (E _{cap} -φ) (meV) | ² φ (meV) | E _{cap} (meV) |
|----------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------------|
| ¹ Er 0% (pH 7) | 110 | 700 | 810 |
| ¹ Er0,1% (pH 7) | 70 | 700 | 770 |
| ¹ Er4% (pH 7) | 118 | 700 | 818 |
| Er1% (pH 6) | 65 | 700 | 765 |
| Litografia↓ | | | |
| Er0,05% (pH 7) | 35 | 700 | 735 |
| *Er0,05% (pH 7) | -33 | 700 | 667 |

¹Literatura (MORAIS, *et al.*; 2008); ²Literatura (PINHEIRO, *et al.*; 2008)

*T < 200K

É importante recordar que os valores de E_{cap} encontrados para o filme de SnO₂:Er0,05%, processado por litografia (tabela 5), poderiam ser ainda menores caso a amostra fosse excitada com o laser ($\lambda = 266$ nm) de acordo com a discussão realizada sobre a figura 45, de onde se conclui que a energia de captura efetiva (*E_{cap}) pode ser menor para excitação realizada com laser devido ao maior deslocamento do nível de Fermi acima da B.C (FIORIANO, *et al.*; 2012).

Outra hipótese a ser levantada para explicar o valor negativo de (E_{cap}-φ) em temperaturas abaixo de 200 K pode estar relacionada à variação da mobilidade eletrônica em função da temperatura e do tempo, para a amostra processada por litografia, como será explicado a seguir.

A mobilidade eletrônica é inversamente proporcional à temperatura enquanto que a densidade de elétrons livres é diretamente proporcional à temperatura, ou seja, enquanto a mobilidade diminui a concentração de elétrons livres aumenta com o aumento da temperatura de acordo com as equações (4.3) e (4.1). Assim, a condutividade do SnO₂ é dependente dos processos de captura de elétrons livres e da mobilidade eletrônica, sendo que cada processo se comporta de forma diferente com a variação da temperatura. Para um filme de SnO₂ obtido pela técnica de *dip-coating* com alta dopagem de Sb⁵⁺ (4%) foi encontrado um valor de (E_{cap} -

ϕ) = -210 meV no intervalo de temperatura de 250K a 350K sob excitação de LED de *InGaN* (450 nm) (FLORIANO *et al.*, 2012). De acordo com o referido trabalho, o decaimento da corrente foto-excitada diminui com o aumento da temperatura (250–350 K) fornecendo um valor negativo de $(E_{\text{cap}} - \phi)$ para filme dopado com Sb^{5+} . Neste caso, apesar do processo de captura de elétrons aumentar em função do aumento da temperatura, a mobilidade diminui muito em função do aumento da temperatura. Assim, a diminuição da mobilidade acaba se tornando o processo dominante e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição do decaimento para temperaturas mais altas, fornecendo um valor negativo para $(E_{\text{cap}} - \phi)$. Por outro lado, a captura de elétrons livres se dá por vacâncias de oxigênio e átomos de Sb^{5+} próximos a região de depleção e com o passar do tempo ocorre um aumento da barreira de potencial e da camada de depleção diminuindo a mobilidade eletrônica (GERALDO *et al.*, 2007).

Para o caso da amostra de $\text{SnO}_2:\text{Er}0,05\%$ processada por litografia, o decaimento da corrente foto-excitada também diminui com o aumento da temperatura (assim como o que correu para a amostra de Floriano *et al.* (2012)), mas para um intervalo de temperatura bem inferior (40-190 K) fornecendo também, um valor negativo de $(E_{\text{cap}} - \phi)$. A baixa temperatura (40 K), a mobilidade eletrônica do filme pode ser considerada alta em relação à mobilidade à temperatura de 190 K e o processo de captura de elétrons livres é mais lento. Assim o efeito global dos dois processos origina um decaimento mais rápido da amostra, dessa forma é provável que o aumento da mobilidade a baixa temperatura seja o processo dominante para o decaimento da amostra. À medida que a temperatura aumenta (40-190 K), a mobilidade diminui, a captura de elétrons livres aumenta e o decaimento se torna mais lento até a temperatura limite de 190 K. Acima de 190 K o decaimento da amostra se tornar mais rápido novamente, levando a crer que há uma inversão de dominância entre a mobilidade e a captura de elétrons livres por centros de defeitos. Assim a mobilidade eletrônica à temperatura de 190 K diminui muito em relação a 40 K devido ao aumento da vibração da rede (fônons) deixando

de ser o processo dominante. Dessa forma a captura de elétrons começa a ser mais significativa no processo global do decaimento da amostra fornecendo um valor de $(E_{cap}-\phi)$ positivo para o intervalo de temperatura de 250 K a 310 K (fig. 47).

De maneira geral, a configuração mais elaborada da amostra permitiu observar os fenômenos antes não vistos em amostras sem processamento, onde a conexão elétrica era obtida por tinta de prata sobre contatos metálicos evaporados. Assim, o valor de energia de captura efetiva ($*E_{cap}$) pode ser melhor quantificada, indicando que a energia de captura pode ser menor que a barreira de potencial no contorno de grão (ϕ) para amostras de SnO₂, dependendo da temperaturas de medida e de suas características elétricas e/ou configuracionais.

Um indício que pode ajudar a verificar se houve “aumento” da mobilidade do filme processado por litografia é através do cálculo da sua resistividade, pois ela está diretamente relacionada com a mobilidade eletrônica e a densidade de portadores de acordo com a eq. (4.1). Sendo assim, a resistividade encontrada para o filme de SnO₂:Er0,05% processado por litografia foi de 1,7 ohm.cm, enquanto que para um filme de SnO₂:Er0,05% sem processamento o valor da resistividade encontrado foi da ordem de 1000 ohm.cm (MORAIS, 2008), isso revela que amostras depositadas e processadas por métodos diferentes podem levar a resultados bem diferentes entre si. Para outro filme, sem processamento, de SnO₂:Er1% obtido de uma suspensão com pH 6, a resistividade encontrada foi da ordem de 20 ohm.cm. Nesse caso, a resistividade esperada para essa amostra seria acima de 1000 ohm.cm devido a sua alta dopagem (e conseqüentemente compensação de carga), contudo sua resistividade teve uma queda devido a diminuição do pH da suspensão coloidal de SnO₂, podendo ser considerado, então, que houve uma alteração nas propriedades químicas da suspensão coloidal para resultar numa diminuição da condutividade elétrica dos filmes obtidos.

Os resultados de decaimento da corrente elétrica foto-excitada, apresentados neste capítulo, mostram que o entendimento dos mecanismos de captura de elétrons por defeitos do tipo vacância de oxigênio e centros de íons Er^{3+} fazem parte de um processo complexo. Os filmes obtidos pela técnica de *spin-coating* e processados por litografia se apresentaram muito estáveis e reproduzíveis, o que facilitou em especial a interpretação dos dados de decaimento. Também foi possível analisar o decaimento da corrente foto-excitada em temperaturas abaixo de 200 K, o que anteriormente não era possível para filmes obtidos pela técnica de *dip-coating* (não submetidos a processamento por litografia) e que levou à obtenção de um valor negativo para $(E_{\text{cap}} - \phi)$, indicando que a energia de captura E_{cap} para o $\text{SnO}_2:\text{ErX}\%$ pode adquirir valores diferentes para dois intervalos de temperatura, ou seja, $(E_{\text{cap}} - \phi) < 0$ para $T < 200$ K e $(E_{\text{cap}} - \phi) > 0$ para $T > 220$ K.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho possibilitaram verificar que as amostras obtidas de suspensões coloidais de SnO₂ com diferentes pHs apresentaram suas propriedades óticas, elétricas e estruturais modificadas. Uma estimativa das regiões internas ao cristalito, feitas de acordo com dados de espectroscopia Raman e difração de Raios-X, mostrou que o pH da suspensão induziu modificações na espessura da camada de depleção dos grãos obtidos, apesar de quase não alterar o tamanho do *bulk*. Para pHs ácidos ocorre a aglomeração das partículas por ligações cruzadas com formação de grãos maiores e surgimento de uma maior desordem superficial dos mesmos, estando de acordo com os resultados de espectroscopia Raman e MEV/FEG.

Os filmes finos obtidos de suspensões coloidais ácidas apresentaram maior condutividade elétrica, menor energia de ativação do nível mais profundo, e menor energia de captura (E_{cap}) indicando que o pH da suspensão também tem forte influência nas propriedades elétricas do material.

O pH da suspensão também alterou levemente o espectro de emissão relacionado aos níveis *Stark* da emissão do íon Er³⁺ para a amostra obtida com pH4 devido a maior desordem superficial dos grãos de SnO₂ onde está presente a maior concentração de íons Er³⁺.

A variação do pH das suspensões coloidais de SnO₂ mostrou ser um parâmetro importante no controle das propriedades óticas, elétricas e estruturais das amostras de pós e de filmes obtidas. Isso possivelmente está relacionado com a interação entre as partículas coloidais em suspensão aquosa de maneira mais eficiente, sem a necessidade de peptizantes ou de solventes orgânicos compostos por cadeias carbônicas.

O filme obtido com pH 6 foi o que apresentou maior condutividade elétrica, além de uma emissão razoável. Assim, dispositivos eletroluminescentes a base de SnO₂ dopados com érbio podem ser desenvolvidos com melhor eficiência, controlando a condutividade do dispositivo pela diminuição do pH, sem a necessidade de outros dopantes.

Os filmes depositados por *spin-coating* e processados por litografia positiva possuem alta reprodutibilidade dos dados e boa estabilidade elétrica. A camada isolante, assim como os contatos elétricos e o canal de condução elétrico de 70 μm para esses filmes, mostraram-se satisfatórios de acordo com as medidas elétricas realizadas. Também foi possível obter valores positivo e negativo para a quantidade ($E_{cap}-\phi$) para o filme de SnO₂:Er0,05% excitado com LED (450 nm) para dois intervalos de temperaturas. O valor de E_{cap} para temperaturas acima de 220 K foi de 735 meV. Para temperaturas abaixo de 200 K o valor de E_{cap} calculado foi de 667 meV indicando regiões distintas de domínio da captura por defeitos ou da mobilidade.

Assim, espera-se que as investigações apresentadas aqui possam contribuir para o avanço no entendimento da interação entre partículas coloidais de SnO₂ em função da mudança do pH, levando à obtenção de amostras onde as propriedades físicas sejam melhor controladas, a partir do processamento ainda na solução. Com isso, esse material poderá ser ainda mais útil em possíveis aplicações tecnológicas como, por exemplo, dispositivos sensores de gás a base de SnO₂, dispositivos eletroluminescentes para comunicação óptica dentre outros.

Artigos em preparação

1. RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. A.; TABATA, A. S.; PONTES, F. M. L. Nanoparticle characterization of Er-doped SnO₂ pellets obtained from pH variation of colloidal suspension
2. RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. A. Decay of photo-induced conductivity in Er³⁺-doped SnO₂ film, processed by lift-off photolithography.

Artigos publicados em periódicos

1. da SILVA, V.D.L; ANDRADE, A; SCALVI, L. V. A; FLORIANO, E.A; MACIEL Jr, J. L. B.; RAVARO, L.P.; SANTOS J.C. Characterization of metallic electrical contacts to SnO₂ thin films lightly doped with Eu³⁺ ions, and photo-induced resistivity, **Materials Chemistry and Physics**, v.34 p. 994-1000, 2012.
2. MACIEL, J. L. B.; FLORIANO, E.A; SCALVI, L.V.A.; RAVARO, L.P. Growth of Al₂O₃ thin film by oxidation of resistively evaporated Al on top of SnO₂, and electrical properties of the heterojunction SnO₂/Al₂O₃, **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 6627- 6632, 2011.
3. RAVARO, L.P. e SCALVI, L.V. A. Influence of pH of colloidal suspension on the electrical conductivity of SnO₂ thin films deposited via Sol-Gel-Dip-Coating. **Materials Research**, v. 14, p. 113 -117, 2011.
4. CARVALHO, D.M.; MACIEL Jr, J.L.B.; RAVARO, L.P.; GARCIA, R.E.; FERREIRA, V. G.; SCALVI L.V.A. Numerical simulation of the liquid phase in SnO₂ thin film deposition by sol-gel-dip-coating. *Journal of Sol-Gel*, **Science and Technology**, v. 55, p. 385 -393, 2010.
5. MORAIS, E. A; SCALVI, L. V.A.; RAVARO, L.P.; SIU LI, M.; FLORIANO, E.A Optical and Transport Properties of Rare-earth Trivalent Ions Located at Different Sites in Sol-gel SnO₂, **Journal of Physics Conference Series (Online)** , v.249, p.012005, 2010.
6. RAVARO, L.P.; TABATA A; OLIVEIRA, J.B.B; SCALVI, L.V. A; Raman and photoluminescence of Er³⁺-doped SnO₂ obtained via the sol-gel technique from solutions with distinct pH. **Optical Materials**, v. 33, p. 66-70, 2010.
7. RAVARO, L.P.; SANTOS, D. I.; SCALVI, L.V.A. Effect of pH of colloidal suspension on crystallization and activation energy of deep levels in SnO₂ thin films obtained via sol-gel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 1312-1316, 2009.
8. MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A.; RAVARO, L.P. Optical emission and electron capture of rare-earth trivalent ions located at distinct sites in SnO₂ thin films. **Physics Procedia**, v. 2, p. 353-364, 2009.

Referências

ABELLO, L.; BOCHU, B.; GASKOV, A.; KOUDRYAVTSEVA, S.; LUCAZEAU, G.; ROUMYANTSEVA, M., Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 135, p. 78-85, 1998.

ADAMOWICZ, B.; IZYDORCZYK, W.; IZYDORCZYK, J.; KLIMASEK, A.; JAKUBIK, W.; ŻYWICKI, J., Response to oxygen and chemical properties of SnO₂ thin-film gas sensors, **Vacuum**, v. 82, p. 966-970, 2008.

AMALRIC-POPESCU, D.; BOZON-VERDURAZ, F., Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂, **Catalysis Today**, v. 70, p. 139–154, 2001.

ANSARI, S. G.; ANSARI, Z. A.; WAHAB, R.; KIM, Y.; KHANG, G.; SHIN, H. , 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.

ARJMAND, M.; AHMADI, V.; KARIMI, M., Wavelength-Selective Optical Amplifier Based on Microfiber Coil Resonators, **Journal of Lightwave Technology**, v. 30, p. 2596-2602, 2012.

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

BAMSAOUD, S. F. Nano particulate SnO₂ based resistive films as a hydrogen and acetone vapour sensor, **Sensors and Actuators B**, v. 153, p. 382–391, 2011.

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.

BARALDI, C., FREGUGLIAA, G., TINTI, A., SPARTAC, M., ALEXANDROVAC, A. N., GAMBERINI, M. C. IR, Raman and SERS spectra of propantheline bromide, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 103, p. 1-10, 2013.

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.

CASTANEDA-CONTRERAS, J.; MENESES-NAVA, M. A.; BARBOSA-GARCÍA, O.; RODRÍGUEZ-ROJAS, R.A.; FÉLIX, M.V., *et al.*, Visible erbium luminescence in SiO₂-TiO₂-Er³⁺ sol-gel powders, **Optical Materials**, v. 29, p. 38-42, 2006.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo da Estabilidade de Dispersões de SnO₂ 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.

CHEN, S.; ZHAO, X.; XIE, H.; LIU, J.; DUAN, L.; BA, X.; ZHAO, J., Photoluminescence of undoped and Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating method, **Applied Surface Science**, v. 258, p. 3255-3259, 2012.

CHEPIK, L. F.; TROSHINA, E. P.; MASHCHENKO, T. S.; ROMANOV, D. P.; MAKSIMOV, A. I.; LUTSKAYA, O. F., Crystallization of SnO₂ 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.; FRANZO, G.; PRIOLO, F.; POLMAN, A.; SERNA, R., 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.

DOBSON, T. W.; SCALVI, L. V. A.; WAGER, J. F., Transient decay of persistent photoconductivity in Al_{0.3}Ga_{0.7}As. **Journal of Applied Physics**, v.68, n.2, p.601-605, 1990.

DIÉGUEZ, A.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; VILÀ, A.; MORANTE, J. R., The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ 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.

FENG, X.; MA, J.; YANG, F.; JI, F.; LUAN, C., Preparation and characterization of single crystalline SnO₂ films deposited on α -Al₂O₃ (0001) by MOCVD, **Materials Letters**, v. 62, p. 1809-1811, 2008.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L.V.A.; SAMBRANO, J.R.; ANDRADE, A. Decay of photo-induced conductivity in Sb-doped SnO₂ thin films, using monochromatic light of about bandgap energy, **Applied Surface Science**, (prelo)

GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; LISBOA-FILHO, P. N.; MORILLA-SANTOS, C. Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO₂ thin films, deposited via sol-gel, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1410-1415, 2006.

GERALDO, V.; BRIOIS, V.; SCALVI, L. V. A.; SANTILLI, C. V., EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO₂ thin films deposited by sol-gel. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p. 4265-4268, 2007.

GONTIA, I. I.; BAIBARAC, M.; BALTOG, I. Photoluminescence and Raman studies on tin dioxide powder and tin dioxide/single-walled carbon-nanotube composites, **Phys. Status Solidi B**, v. 248, p. 1494–1498, 2011.

GORLEY, P. M.; KHOMYAK, V. V.; BILICHUK, S. V.; ORLETSKY, I. G.; HORLEY, P. P.; GRECHKO, V.O., 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.

HEILIG, A.; BARSAN, N.; WEIMAR, U.; GOPEL, W. Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: Simultaneous monitoring of resistances and temperatures, **Sensors and Actuators B**, v. 58, p. 302-309, 1999.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; SILVA, D. V.; PULCIBELLI, S. H., Effect of electrolyte on the gelation and aggregation of SnO₂ colloidal suspensions, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147-148, p. 67-73, 1992.

IGBINOVIA, E. O.; LLENIKHENA, P. A. Improved chemical deposition and thermal emittance of tin (iv) oxide (SnO₂) thin films for photothermal conversion of solar energy and possible applications, **International Journal of the Physical Sciences**, v. 5, p. 1770-1775, 2010.

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

KATIYAR, 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.

LAMBERT, A.G., DAVIES, P. B and NEIVANDT, D. J., Implementing the Theory of Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy: A Tutorial Review, **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, 2005.

LAKOWICZ, J. R., **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 2 ed., Springer, 1999.

LAHIRI, D.; NINGTHOUJAM, R. S.; BHATTACHARYYA, D.; SHARMA S. M., Structural understanding of the spectral characteristics of SnO₂:Eu:Y₂O₃, using extended x-ray absorption fine structure, **Journal of Applied Physics**, v. 107, p. 054316-5, 2010.

LI, Y.; DENG, R.; TIAN, Y.; YAO, B.; WU, T., Role of donor-acceptor complexes and impurity band in stabilizing ferromagnetic order in Cu-doped SnO₂ thin films, **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 172402, 2012.

LIU, F.; QUAN, B.; LIU, Z.; CHEN, L., Surface characterization study on SnO₂ powder modified by thiourea, **Materials Chemistry and Physics**, v. 93. p. 301-304, 2005.

LIU, W.; CAO, X.; ZHU, Y.; CAO, L., 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.; PONTES; F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G., Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, **Cerâmica**, v. 50. P. 138-144, 2004.

MAÂLEJ, R.; DAMMAK, M.; KAMMOUN, S.; KAMMOUN, M., Theoretical investigation of a single erbium center in hexagonal gallium nitride, **Journal of Luminescence**, v. 126, p. 695-701, 2007.

MAKSIMENKO, I.; WELLMANN, P. J. Low-temperature processing of transparent conductive indium tin oxide nanocomposites using polyvinyl derivatives, **Thin Solid Films**, v. 520, p. 1341–1347, 2011.

MASUDA, Y.; OHJI, T.; KATO, K. Water bathing synthesis of high-surface-area nanocrystal-assembled SnO₂ particles, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 189, p. 21-24, 2012.

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.; SCALVI, L. V. A.; CAVALHEIRO, A. A.; TABATA, A.; OLIVEIRA, J. B. B., 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.; RIBEIRO, S. J. L.; SCALVI, L. V. A.; SANTILLI, C. V.; RUGGIERO, L. O.; PULCINELLI, S.H.; MESSADDEQ, Y., Optical characteristics of Er³⁺-Yb³⁺ doped SnO₂ xerogels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 217-220, 2002.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; GERALDO, V.; SCALVI, R. M. F.; RIBEIRO, S. J. L.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S.H., Electro-optical properties of Er-doped SnO₂ thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1857-1860, 2004.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; MARTINS, M. R.; RIBEIRO, S. J. L., Analysis of Er³⁺ incorporation in SnO₂ by optical investigation, **Brazilian Journal Physics**, v. 36, p. 270-273, 2006.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RIBEIRO, S. J. L.; GERALDO, V., Poole-Frenkel effect in Er doped SnO₂ thin films deposited by *sol-gel-dip-coating*. **Physica Status Solid (a)**, v. 202, p. 301-308, 2005.

NINGTHOUJAM, R. S.; SUDARSAN, V.; KULSHRESHTHA, S. K., SnO₂:Eu nanoparticles dispersed in silica: A low-temperature synthesis and photoluminescence study, **Journal of Luminescence**, v.127, p. 747–756, 2007.

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

PEERCY, P. S.; MOROSIN, B.; Pressure and temperature dependences of the raman-active phonons in SnO₂, **Phys. Rev. B**, v.7. p. 2779-2786, 1973.

PINHEIRO, M. A.; PINEIZ, T. F.; MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAEKI, M. J.; CAVALHEIRO, A. A. Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO₂ thin films deposited by solgel-dip-coating, **Thin solid Films**, v. 517, n. 2, p. 976-981, 2008.

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.; SANTOS, D. I.; SCALVI, L. V. A. Effect of pH of colloidal suspension on crystallization and activation energy of deep levels in SnO₂ thin films obtained via sol-gel, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 70, p. 1312-1316, 2009.

RAVARO, L. P.; TABATA, A.; OLIVEIRA, J. B. B.; SCALVI, L. V. A., Raman and photoluminescence of Er³⁺-doped SnO₂ obtained via the sol-gel technique from solutions with distinct pH, **Optical Materials**, v. 33, p. 66-70, 2010.

RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. A. Influence of pH of Colloidal Suspension on the Electrical Conductivity of SnO₂ thin Films Deposited Via Sol-Gel-Dip-Coating, **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 14, p. 113-117, 2011.

RIBEIRO, S. J. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILI, C. V. SnO₂-Eu nanocrystallites in SnO₂ 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.; FELDE, U. Z.; TISCHER, M.; TRÖGER, L.; HAASE, M; WELLER, H., 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 SnO₂. **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.

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.

SUN, J.; XU, J.; YU, Y.; SUN, P.; LIU, F.; LU, G., UV-activated room temperature metal oxide based gas sensor attached with reflector, **Sensors and Actuators B**, v. 169, p. 291–296, 2012.

SZE, S. M. *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons Inc., 2nd Edition, 2002.

TANSLEY, T. L.; NEELY, D. F., Adsorption, desorption and conductivity of sputtered Zinc Oxide thin films, **Thin Solid Films**, v. 121, p. 95-107, 1984.

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.

UNTILA, G. G.; CHEBOTAREVA, A. B.; TIMOFEEV, M. A. Effect of the Tin Content on the Composition and Optical and Electrical Properties of ITO Films Deposited onto Silicon and Glass by Ultrasonic Spray Pyrolysis, **Semiconductors**, v. 46, p. 962–968, 2012.

VAN, T. T.; HOANG, R. J.; WANG, O. K. L.; BARGAR, J. R.; LU, J.; BLOM, H.-O.; CHANG, J. P., Nanostructure and temperature-dependent photoluminescence of Er doped Y₂O₃ thin films for micro-optoelectronic integrated circuits, **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 073512-7, 2006.

VETRONE, F.; BOYER, J. C.; CAPOBIANCO, J. A.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M., Concentration-Dependent Near-Infrared to Visible Upconversion in Nanocrystalline and Bulk Y₂O₃:Er³⁺, **Chem. Mater**, v. 15, p.2737-2743, 2003.

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

WATSON, J.; IHOKURA, K.; COLES, G. S. V., The tin dioxide gas sensor, **Meas. Sci. Technol.**, v.4, p. 711-719, 1993.

XU, C.; JIANG, Y.; YI, D.; SUN, S.; YU, Z., Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO₂ from the first principles, **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 063504-9, 2012.

YANES, A. C.; DEL CASTILLO, J.; TORRES, M.; PERAZA, J.; RODRÍGUES, V. D.; MÉNDEZ-RAMOS, J., Nanocrystal-size selective spectroscopy in SnO₂:Eu³⁺ semiconductor quantum dots, **Appl. Phys. Lett.** v. 85, p. 2343-2345, 2004.

YANG, J.; ZHAO, H.; CHEN, Q.; LIU, S.; SHA, H.; ZHANG, F., Studies on the residual stress of fluorine-doped SnO₂ film deposited by chemical vapor deposition, **Thin Solid Films**, v. 520, p. 5691–5694, 2012.

YIN, Z. G. Persistent photoconductivity in ZnO nanostructures induced by surface oxygen vacancy, *Physica Status Solidi*, v. 6, p. 117-119, 2012.

KANG, Y. G.; KIM, H. J.; PARK, H. G.; KIM, B. Y.; SEO, D. S., Tin dioxide inorganic nanolevel films with different liquid crystal molecular orientations for application in liquid crystal displays (LCDs), **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 15969-15975, 2012.

ZHANG, D. L.; WANG, Y. F.; PUN, E. Y. B.; YU, Y. Z.; CHEN, C. H.; YAO, J. Q., Absorption and emission of ErNbO₄ powder, **Optical Materials**, v. 25, p. 379-392, 2004.

ZHANG, D. H.; MA, H. L. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films, **Appl. Phys. A**, v. 62, p. 487 – 492, 1996.

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.

ZHONG, X.; YANG, B.; ZHANG, X.; JIA, J.; YI, G., Effect of calcining temperature and time on the characteristics of Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the sol–gel method **Particuology**, v. 10, p. 365– 370, 2012.