

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1:</b> Esquema da cela unitária tetragonal de SnO <sub>2</sub> (estrutura rutila) .....	06
<b>Figura 2:</b> Representação da superfície SnO <sub>2</sub> na direção (110).....	07
<b>Figura 3:</b> Superfície SnO <sub>2</sub> (110) com algumas espécies adsorvidas .....	08
<b>Figura 4:</b> Diagrama com os níveis de energia para os íons Er <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> .....	15
<b>Figura 5:</b> Diagrama de níveis de energia do sistema Er-Yb .....	20
<b>Figura 6:</b> Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol- gel .....	25
<b>Figura 7:</b> Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel.....	28
<b>Figura 8:</b> Estágios durante a formação de filmes finos através da técnica “dip-coating” .....	31
<b>Figura 9:</b> Esquema de um nível de energia de um íon luminescente A.....	36
<b>Figura 10:</b> Esquema mostrando a transferência de energia (TE) de S para A.....	37
<b>Figura 11:</b> Ilustração do aparato experimental usado em medidas de espectro de emissão e de excitação.....	40
<b>Figura 12:</b> Interação da luz com um material hipotético .....	41
<b>Figura 13:</b> Esquema do fenômeno de absorção em um material.....	43
<b>Figura 14:</b> Ilustração da reflexão especular de raios X em um filme fino depositado sobre um substrato de vidro .....	50
<b>Figura 15:</b> Ilustração dos equipamentos utilizados em medidas de resistividade em função da temperatura e decaimento da condutividade .....	56
<b>Figura 16:</b> Esquema ilustrando o processo de preparação de suspensões coloidais de SnO <sub>2</sub> :Er.....	59

<b>Figura 17:</b> Representação do processo de obtenção de xerogéis .....	61
<b>Figura 18:</b> Procedimento utilizado para a deposição de filmes finos .....	62
<b>Figura 19:</b> Fotomicrografia da superfície do filme de SnO <sub>2</sub> :Er (0,1% em mol) com três depósitos (Aspecto homogêneo).....	63
<b>Figura 20:</b> Fotomicrografia da superfície do filme de SnO <sub>2</sub> :Er (0,1% em mol) com três depósitos (Defeitos) .....	64
<b>Figura 21:</b> Ilustração de um filme fino com contatos de In evaporados paralelamente.....	65
<b>Figura 22:</b> Espectro de excitação para o xerogel SnO <sub>2</sub> :Er (0,1% mol) com emissão fixa em 1525nm.....	67
<b>Figura 23:</b> Espectro de emissão para o xerogel SnO <sub>2</sub> :Er,Yb (0,1% mol) (a) Excitado a 328nm, (b) excitado a 524nm e (c) excitado a 980nm .....	69
<b>Figura 24:</b> Espectro de excitação para a amostra contendo 0,1% em mol de Er e também Yb adsorvido. Emissão monitorada em 1525nm .....	70
<b>Figura 25:</b> Espectro de absorção óptica de água destilada.....	72
<b>Figura 26:</b> Absorção óptica da solução aquosa ErCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O nas seguintes concentrações 0,1; 0,01 e 0,001 molar .....	73
<b>Figura 27:</b> Absorção óptica das suspensões SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> :Er (4% mol).....	74
<b>Figura 28:</b> Espectro de transmissão para filmes finos com 30 camadas de SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> :Er (0,1; 2 e 4% em mol) .....	76
<b>Figura 29:</b> Absorção óptica de um filme de SnO <sub>2</sub> :Er (4% em mol) em substrato de quartzo e borossilicato .....	77
<b>Figura 30:</b> Estimativa do “bandgap” para filmes finos de SnO <sub>2</sub> depositado sobre quartzo .....	78
<b>Figura 31:</b> Simulação das curvas de reflexão especular de raios X .....	81
<b>Figura 32:</b> Difração de raios X para o xerogel de SnO <sub>2</sub> dopado com 0,1% de Er sob diversas temperaturas de tratamentos .....	84

<b>Figura 33:</b> Picos para a estrutura cassiterita obtidos por meio de difração de raios X.....	85
<b>Figura 34:</b> Difração de raios X em SnO <sub>2</sub> :Er (4% mol).....	88
<b>Figura 35:</b> Difração de raios X em filme finos de SnO <sub>2</sub> :Er (4% mol) com 50 e 30 camadas.....	90
<b>Figura 36:</b> Resistividade em função da temperatura feito no escuro para o filme de SnO <sub>2</sub> não dopado.....	92
<b>Figura 37:</b> Resistividade em função da temperatura para um filme não dopado e dopado com 0,1% de Er.....	94
<b>Figura 38:</b> Resistividade em função da temperatura em filmes SnO <sub>2</sub> :Er (2 e 4% em mol) entre 30 e 180°C .....	96
<b>Figura 39:</b> Ilustração da microestrutura característica com grãos de SnO <sub>2</sub> .....	98
<b>Figura 40:</b> Curvas de corrente em função da voltagem para o filme SnO <sub>2</sub> :Er (2% mol) para diferentes temperaturas (100, 180 e 210°C).....	100
<b>Figura 41:</b> Logaritmo da densidade de corrente em função da raiz quadrada do campo em filmes SnO <sub>2</sub> :Er (2% mol) a 100, 180 e 210°C.....	101
<b>Figura 42:</b> Resistência em função do tempo de um filme de SnO <sub>2</sub> não dopado sob ação de um laser Nd:YAG (266nm).....	103
<b>Figura 43:</b> Resistência em função do tempo para um filme de SnO <sub>2</sub> :Er (4% em mol) sob ação de um laser Nd:YAG (266nm) .....	105
<b>Figura 44:</b> Decaimento da condutância de um filme de SnO <sub>2</sub> :Er (4% em mol) Após excitação com um laser Nd:YAG (266nm).....	106

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela I</b> : Valores de espessura, rugosidade e densidade das camadas delgadas de SnO <sub>2</sub> .....	81
<b>Tabela II</b> : Comparação entre resultados experimentais e teóricos referentes a estrutura cassiterita.....	86
<b>Tabela III</b> : Tamanho médio dos cristalitos calculados para xerogéis dopados com 0,1% em mol de Er .....	87
<b>Tabela IV</b> : Tamanho médio dos cristalitos calculados para xerogéis dopados com 4% em mol de Er .....	89
<b>Tabela V</b> : Valores de $\phi$ , $\beta_S$ e $\beta_{PF}$ obtidos por meio das tangentes das curvas $\ln j \times E^{1/2}$ .....	101

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

---

**MBE** – Epitaxia de Feixe Molecular (“Molecular Beam Epitaxy”)

**CVD** – Deposição à Vapor Químico

**UV** - Ultravioleta

**DRX** – Difração de Raios X

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**RERX** – Reflexão Especular de Raios X

**B.C.** - Banda de Condução

**B.V.** - Banda de Valência

## RESUMO

Foram produzidos xerogéis e filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com Er e codopados com Yb pelo processo sol-gel, sendo usada a técnica de molhamento (“dip-coating”) para a produção de filmes finos. Propriedades ópticas, estruturais e elétricas são analisadas neste material, destacando-se espectros de emissão e excitação em xerogéis de SnO<sub>2</sub>:Er e SnO<sub>2</sub>:Er,Yb, os quais revelam algumas peculiaridades a respeito da incorporação de Er na matriz SnO<sub>2</sub>. São detectadas duas famílias de Er em SnO<sub>2</sub>, na primeira Er<sup>3+</sup> entra substituindo Sn<sup>4+</sup> na estrutura cassiterita, e na segunda fica segregado na superfície das partículas. Processos de transferência de energia de Yb<sup>3+</sup> para Er<sup>3+</sup> são efetivos nestas amostras. Medidas de difração de raios X mostram um aumento do tamanho do cristalito à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico. O oposto ocorre quando o dopante é introduzido, pois um aumento na concentração de Er proporciona uma diminuição no tamanho do cristalito. Usando experimentos de caracterização elétrica, é identificada a ação aceitadora de Er em SnO<sub>2</sub> tipo-n, pois se observou um aumento de até 5 ordens de grandeza na resistividade de filmes dopados com Er comparados à amostras não-dopadas. Resultados de decaimento da condutividade fotoexcitada em filmes finos, também dão indícios deste caráter aceitador, já que a remoção da iluminação com a linha 266nm (4<sup>o</sup> harmônico de um laser Nd:YAG), induz a um decaimento da condutividade. Além destas técnicas, foram empregadas ainda absorção óptica, a qual mostrou transparência acima de 80% no visível; reflexão especular de raios X, indicando espessura de 6,3nm/camada, rugosidade de 1,55nm e 39% de porosidade. Usando medida de resistência e corrente-voltagem em função da temperatura, observou-se que os modelos de emissão Schottky e Poole-Frenkel são obedecidos para baixos e altos campos elétricos, respectivamente.

## ABSTRACT

Er doped and Er,Yb codoped SnO<sub>2</sub> xerogels and thin films have been produced by sol-gel technique. Dip-coating is used for thin film deposition. Optical, structural and electrical properties are analyzed in this material, particularly emission and excitation spectra of SnO<sub>2</sub>:Er and SnO<sub>2</sub>:Er,Yb xerogels, which reveal some peculiarities about Er incorporation into SnO<sub>2</sub> matrix. Two families of Er into SnO<sub>2</sub> are detected: Er<sup>3+</sup> substituting Sn<sup>4+</sup> in the cassiterite structure and segregated at particles surface. Energy transfer process is effective in these samples. X-ray diffraction results show that crystallite size increases with annealing temperature. The opposite takes place when Er is introduced, since an increase in Er concentration leads to decrease on crystallite size. Electrical characterization measurements carried out in thin films, reveal the Er acceptor-like behavior, because increase on resistivity up to 5 orders of magnitude is observed in Er doped films when compared to undoped samples. Results of photoconductivity decay in thin films agree with this acceptor-like character, since removing the laser irradiation, leads to a conductivity decay. Besides these techniques, optical absorption shows transparency above 80% in the visible range; x-ray reflectometry indicates that thickness of 6.3nm/layer, roughness of 1.55nm and porosity of 39%. By using resistance and current-voltage as function of temperature measurements, Schottky and Poole-Frenkel emission mechanisms have been observed for low and high electric fields, respectively.