

I - Considerações sobre SnO₂ e Íons Terras-Raras

I.1 Interesse em se Produzir SnO₂:Er

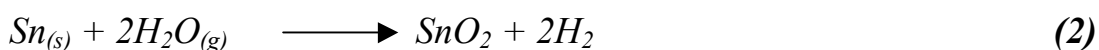
Nas últimas décadas, materiais a base de íons terras-raras ganharam uma posição de destaque na tentativa de se descobrir novos materiais que podem contribuir para a inovação tecnológica. O comportamento de átomos terras-raras em semicondutores é de muito interesse devido a possibilidade de aplicação em inúmeros dispositivos opto-eletrônicos.

Em seu estado trivalente, íons terras-raras exibem luminescência através de transições internas 4f que praticamente independem da matriz hospedeira^[3]. No caso do Er³⁺ por exemplo, este proporciona várias emissões que vão desde a região do visível até o infravermelho. Em particular, a transição em torno de 1540nm é de grande interesse, uma vez que coincide com o mínimo de absorção de fibras ópticas^[3]. Além de Er³⁺, íons Yb³⁺ também são muito utilizados entre os terras-raras. Em seu estado trivalente possui uma única transição em torno de 980nm (²F_{5/2}→²F_{7/2}), a qual é muito próxima da transição ⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2} referente ao Er³⁺. Isto favorece processos de transferência de energia de Yb para Er^[4]. Assim, no objetivo de aumentar a emissão de luz, a codopagem com Yb³⁺ vem sendo utilizada como forma de aumentar a eficiência de materiais emissores de luz a base de Er³⁺.

Para se obter um aumento na intensidade de emissão, é fundamental entender os mecanismos de excitação destes íons luminescentes. As propriedades luminescentes dos terras-raras Er^{3+} e Yb^{3+} foi a grande motivação para este projeto de pesquisa. Buscamos somar a estas propriedades, a alta transmissão óptica de nossa matriz de dióxido de estanho. Desta forma, esperamos contribuir para a produção de dispositivos de alta capacidade de transmissão óptica, onde ocorra uma perda óptica pequena e dopagem com elementos opticamente ativos, tais como íons terras-raras.

I.2 Comentários sobre Dióxido de Estanho

Através da combinação de Sn^{4+} e O^{2-} é possível obter dióxido de estanho, que é um óxido com propriedades semicondutoras. As equações 1 e 2 mostram como esta combinação é estabelecida. Na equação 1, Sn sólido quando reage com ar ou Oxigênio, produz SnO_2 , da mesma forma que se aquecido com vapor d'água, reage com moléculas de H_2O , formando SnO_2 e hidrogênio, conforme a equação 2^[5].



Dióxido de estanho é um semicondutor de “gap” largo que cristaliza-se na estrutura tetragonal rutila. Sua cela unitária contém seis átomos, dois

de estanho e quatro de oxigênio com número de coordenação 6:3^[4], conforme a figura 1.

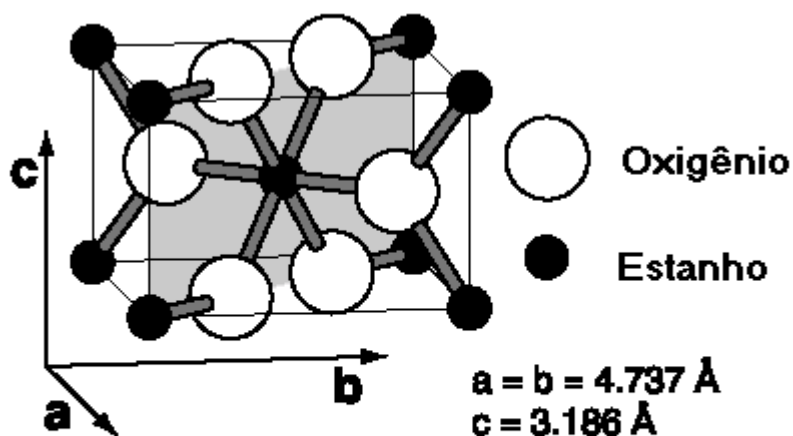


Figura 1 – Esquema da célula unitária tetragonal de SnO₂ (estrutura rutila). Estão indicados os parâmetros de rede (**a**, **b** e **c**) e o plano (110), o qual está em destaque na cor cinza^[7]. Esferas brancas representam átomos de oxigênio e pretas átomos de estanho.

Pode ser visto na figura 1 que o plano (110) está em destaque, o qual é energeticamente favorável e dominante em filmes e cerâmicas a base de SnO₂. A estrutura rutila na direção (110) é constituída de uma região neutra com três planos de camadas empilhadas, (O), (2Sn + 2O) e (O), com cargas iônicas de 2-, 4+, e 2-, respectivamente na superfície da célula. Portanto, termodinamicamente, é a superfície mais estável, pois não ocorre a formação de momentos de dipolo magnético na rede e as ligações são, em sua maioria, entre cátions e ânions. Isto é chamado superfície estequiométrica^[6].

A figura 2(a) mostra a superfície estequiométrica de SnO₂ na direção (110) e (b) em sua forma reduzida. Após tratamentos a 700°C, a superfície estequiométrica perde átomos de oxigênio, tornando-se uma superfície

estequiométrica reduzida^[6,7], como pode ser visto na figura 2(b), onde nota-se claramente a remoção dos átomos de oxigênio do topo da figura. Tal remoção, muda de 6 para 4 a coordenação do cátion do Sn, aumentando a densidade eletrônica e tornando as reações com moléculas de oxigênio mais fáceis. Isto contribui para a utilização deste material em dispositivos de sensores de gás.

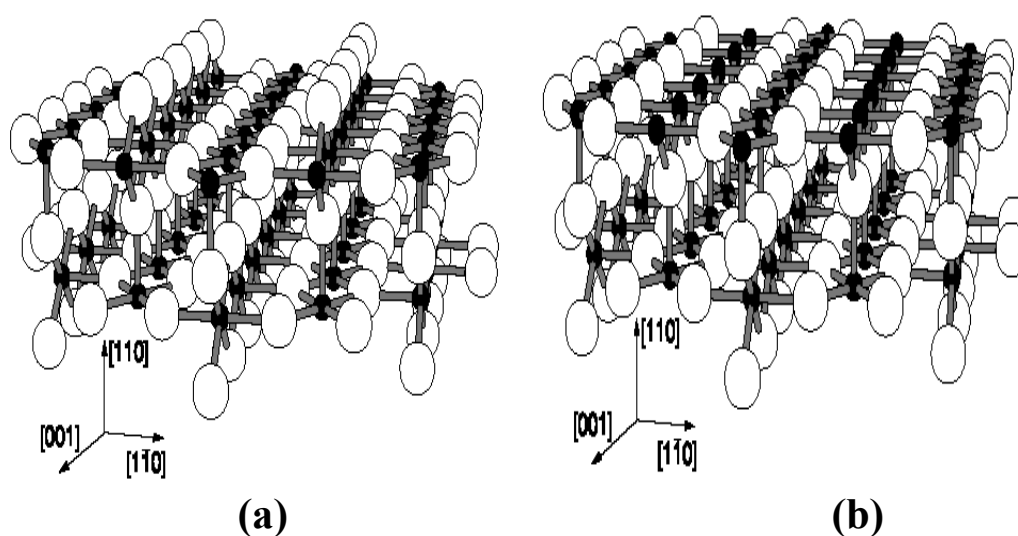


Figura 2 – Representação da superfície de SnO₂ na direção (110). Ânions de oxigênio são representados por esferas brancas e cátions de estanho pelas pretas. Em 2(a) nota-se uma camada de oxigênio no topo da figura (superfície estequiométrica); já em 2(b), devido a tratamentos térmicos a temperaturas a partir de 700°C, esta camada é removida, tornando-se uma superfície reduzida. Adaptado da ref. 7.

Durante a produção deste material, algumas moléculas podem ficar adsorvidas em sua estrutura como grupos OH, moléculas de H₂O, átomos de H além de outras formas. A figura 3 mostra como ficaria a superfície (110) com grupos OH e átomos de H adsorvidos (a), grupos OH, átomos de H e ligações entre átomos de H (b), e moléculas de H₂O adsorvidas (c). A posição destes grupos incorporados na figura 3 é referente a posição de mínima energia^[7].

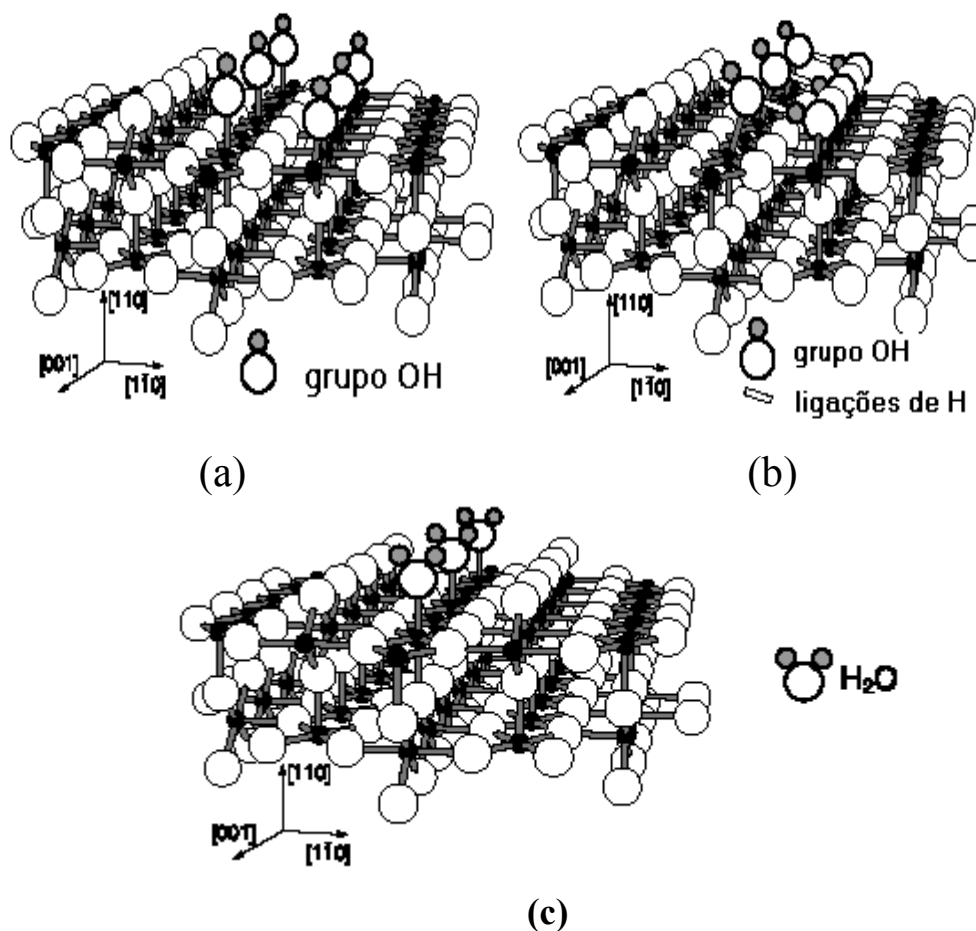


Figura 3 - Superfície SnO₂(110) com algumas espécies adsorvidas, as quais podem ser vistas no topo da figura. (a) grupos OH, (b) grupos OH e ligações de hidrogênio, (c) moléculas de água. Átomos de hidrogênio são representados pelas esferas cinzas. Adaptado da ref. 7.

Nos últimos anos muitos esforços têm sido feitos para se entender as propriedades ópticas e elétricas de filmes de dióxido de estanho. SnO₂ é amplamente usado devido a suas propriedades físicas e químicas. Filmes de SnO₂ são caracterizados por condutividade elétrica alta e transparência na região do visível combinada com uma alta reflectividade na região do Infravermelho^[1].

Sua transparência em luz visível é em torno de 80-90% e sua resistência superficial é menor que 10 ohm/ ^[8]. Aproveitando estas propriedades,

filmes de SnO₂ podem ser utilizados como eletrodos transparentes, desde que as duas condições acima sejam satisfeitas^[2].

Dióxido de estanho é conhecido como um semicondutor de banda larga, sendo que sua banda de valência é composta principalmente de orbitais O_{2p} e a banda de condução consiste de orbitais Sn_{5s} e Sn_{6s}^[9]. A energia de “gap” intrínseca é aproximadamente 3,6eV, assim SnO₂ estequiométrico é um condutor pobre à temperatura ambiente. As propriedades elétricas dependem de desvios da composição estequiométrica e concentração de átomos de Sn intersticiais^[10]. Alta condutividade tipo-n em SnO₂ é observada pela introdução de dopantes tais como Sb, F^[11], ou pela dessorção de oxigênio do contorno de grão^[10].

Vacâncias de oxigênio ou Sn intersticial são sítios doadores em SnO₂, o qual pode ser usado como eletrodo transparente ou um sensor de gás^[9] (O₂, H₂, CO, C₃H₈). No caso de dopagem, o dopante pode ser uma impureza, um átomo diferente de Sn ou oxigênio que pode ser um doador ou um aceitador. Por exemplo, no caso do Sb⁵⁺, este é um típico doador quando entra substitucional num sítio de Sn⁴⁺, pois ele doa um elétron para a banda de condução. Como o estanho faz quatro ligações, quando é substituído pelo antimônio com 5 elétrons de valência, o átomo de Sb além de fazer as quatro ligações que o Sn fazia, deixará um saldo de um elétron, o qual é doado para a banda de condução. Supondo agora, que ao invés de Sb⁵⁺, Sn⁴⁺ é substituído por Er³⁺. Neste caso, Er não é capaz de fazer as quatro ligações que o Sn fazia, pois ele só tem três elétrons de valência, assim um elétron adicional é aceito para formar as quatro ligações ao redor do Er deixando uma ligação incompleta, e uma carga positiva é criada na banda de valência (buraco); assim o íon Er³⁺ seria um aceitador.

Além dos átomos dopantes, o próprio oxigênio tem um papel muito importante na condutividade dos filmes, pois além das vacâncias, quando está presente no contorno de grão, o oxigênio reduz a concentração de portadores livres, visto que aprisiona elétrons; e depois a camada de depleção ao redor da barreira de potencial do contorno de grão torna-se larga^[2]. Devido a estas influências de oxigênio, algumas variações nas propriedades ópticas e elétricas ocorrem nestes filmes. Alterações no transporte elétrico decorrentes de tratamentos em ar ou em vácuo são observados^[10,12].

I.3 Adsorção de Oxigênio no Contorno de Grão

A interação de gases com óxidos metálicos mudam as propriedades elétricas de filmes de SnO₂^[13]. Em dióxido de estanho, isto não é diferente. Este fenômeno foi aplicado pela primeira vez para a detecção de gases inflamáveis em 1962 por Seyama et al^[14]. Dentre os gases presentes na atmosfera, oxigênio interfere na condutividade do material. A adsorção de oxigênio na superfície e contorno de grão remove elétrons da banda de condução, aumentando a resistividade. Por outro lado, a presença de vacâncias de oxigênio na rede são responsáveis por níveis doadores em SnO₂ tipo-n^[10].

Experimentos de Dessorção a Temperatura Programada^[13], indicam quatro espécies de oxigênio sobre SnO₂: O₂, O₂⁻, O⁻, ou O²⁻. Através destes experimentos, notou-se que a partir de 80°C a espécie O₂ é dessorvida. A partir de 150°C começa a espécie O₂⁻, enquanto que O⁻ e O²⁻ iniciam em temperaturas superiores a 560°C.

Considerando a estrutura de SnO₂ obtido por sol-gel como um aglomerado de cristalitos, cada um se comporta como um semicondutor tipo-n com vacâncias de oxigênio agindo como doadores de elétrons. Quando átomos de oxigênio são adsorvidos sobre a superfície dos cristalitos eles removem elétrons do SnO₂, formando então um espaço de carga associado a uma barreira de potencial, prejudicando a condução. A altura destas barreiras depende da concentração de oxigênio adsorvido^[15]. As reações de oxigênio com elétrons e buracos na superfície e contorno de grão são mostrados através das relações 3 e 4^[12].



onde :

O_{ads}^{-} representa espécies de oxigênio adsorvido carregado negativamente

e^{-} representa um elétron

h^{+} representa um buraco

Assim, a eliminação de oxigênio da superfície e do contorno de grão propicia um aumento na concentração de portadores livres, aumentando a condutividade no material. Portanto, com a produção de filmes de SnO₂ e realização de experimentos sob atmosfera em vácuo, um aumento na condutividade deve ser observado^[12].

I.4 Aplicações de SnO₂

Entre os materiais óxidos e condutores transparentes, SnO₂ é dos mais utilizados, devido a sua excelente performance associada a sua alta estabilidade mecânica, química e ambiental, além de baixo custo. Vários estudos mostram uma alta transparência na região do visível (entre 80 e 90%)^[8] e reflectividade no infravermelho^[1]. Pode ser usado como células electrocrômicas, eletroluminescentes, tubos de imagem, assim como dispositivos fotovoltaicos e mostradores de cristal líquido^[1]. É usado também na proteção de células fototérmicas, realizando a conversão da radiação solar em aquecimento. A melhor eficiência depende de alta absorção e baixa emissão da radiação térmica^[16]. Isto é alcançado quando se deposita filmes finos transparentes de óxidos sobre metais. No entanto, camadas muito finas são deterioradas mais rapidamente, daí a dopagem ser importante por melhorar a estabilidade química, mecânica e térmica. Estes são alguns exemplos de aplicações relacionadas as suas propriedades ópticas. Um outro exemplo, são filmes finos de SnO₂ dopados com Sb obtidos por sol-gel pela técnica “dip-coating”, onde estudos mostram a possibilidade de aplicação como guias de ondas^[17].

Na forma de cerâmica é empregado como elemento de aquecimento em fornos elétricos usados na fusão de vidros^[18]. É também muito utilizado na fabricação de sensores de gás e para ter grande durabilidade, o material deve ser geralmente preparado na forma de cerâmica, que é sinterizada num substrato usualmente de alumina. Em operação, este substrato é aquecido por um filamento eletricamente energizado, momento em que a resistência do material ativo cai enquanto a concentração do gás poluente cresce. É esta mudança que é medida^[15].

Esta queda de resistência de cerâmica de dióxido de estanho, quando um gás está presente, não é um fenômeno simples, mas pode ser qualitativamente explicado considerando a natureza da superfície do material em ar limpo. Inicialmente, O_2 é adsorvido na superfície para formar íons negativos, então removendo elétrons da banda de condução, e conseqüentemente aumentando a resistividade da superfície^[15]. Na presença de um gás, ele também o adsorve, e combina com íons de oxigênio, então liberando elétrons que depois estarão livres para conduzir. Desta forma a resistividade superficial do material diminui. No caso de um sensor eletrônico com alarme, na presença de gás, um alarme é disparado quando a resistência do sensor diminui muito^[15]. Vários tipos de sensores são fabricados, sendo que condições de deposição dos filmes e tamanho dos cristalitos influem na seletividade, sensibilidade e tempo de resposta. Como forma de melhorar a seletividade, uma superfície metálica fina é depositada sobre a matriz SnO_2 , como por exemplo Platina ou Paládio^[19]. Medidas de impedância demonstram que um aumento da sensibilidade e seletividade podem ser alcançadas em frequências específicas^[20]. Interações de oxigênio com nanocristalitos são muito importantes, uma vez que a maioria destes sensores são feitos para operar em ar^[21].

Outra aplicação que merece destaque é sua utilização como varistores^[22]. A principal característica de um varistor^[23,24] é o comportamento não linear da curva corrente-voltagem (I-V); porém, diferente de um diodo, eles podem limitar a sobrevoltagem igualmente em ambas polaridades, dando a curva I-V uma característica análoga a dois diodos, um de costas para o outro. Esta curva possui três regiões básicas: região linear de baixa corrente, região não linear de corrente intermediária e região linear de alta corrente. A primeira é ôhmica ($<10^{-4} A/cm^2$) sendo definida como região de pré-ruptura (“prebreakdown”). A segunda, também

conhecida como “breakdown”, funciona como o coração do varistor, onde o dispositivo conduz uma enorme quantidade de corrente para um pequeno aumento da voltagem, podendo estender a 6 ou 7 ordens de grandeza. Já na região de alta corrente ($> 10^3$ A/cm²), a curva volta a ser linear, similar a primeira região. Dispositivos varistores são usados tanto em corrente contínua como em alternada, num intervalo desde poucos volts até dezenas de quilovolts, e de correntes de microamperes a quiloamperes. Sua versatilidade o faz muito útil em indústria de distribuição de energia elétrica, assim como em indústria semicondutora. Vários materiais podem ser usados como varistores, tais como SiC, ZnO e outros. Varistores a base de SnO₂ são candidatos a substituir varistores de ZnO, uma vez que possuem alto coeficiente de não-linearidade ($\alpha = 41$), muito próximo ao do ZnO que é 50^[22].

I.5 Íons Terras-Raras

I.5.1 Considerações Gerais sobre Er³⁺ e Yb³⁺

Os elementos Érbio e Itérbio pertencem a série dos lantanídeos, a qual é caracterizada por um preenchimento incompleto das camadas 4f^[25]. A configuração eletrônica destes elementos são equivalentes a configuração do Xenônio mais n elétrons da camada 4f, com n variando de 1 a 14. Os terras-raras trivalentes possuem a camada 4f fortemente blindada pelas camadas 5s e 5p, as quais são maiores radialmente. Desta forma, os elétrons 4f são fracamente perturbados pelos elétrons quando introduzidos em um sólido. Em seus estados trivalentes, Er e Yb apresentam as seguintes configurações eletrônicas: [Xe]4f¹¹ e [Xe]4f¹³ respectivamente^[26]. A figura 4 representa os níveis de energia para o Érbio e Itérbio.

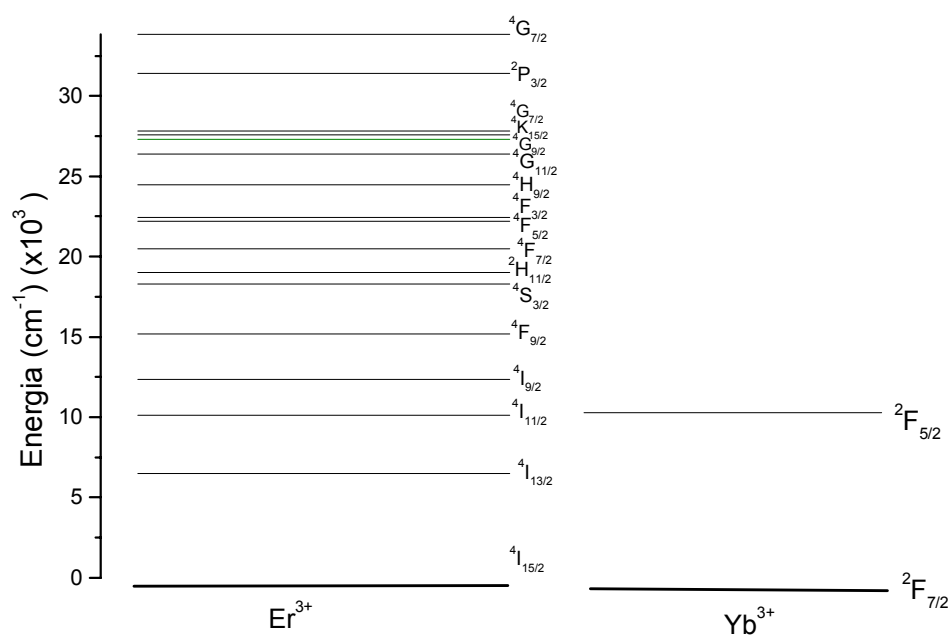


Figura 4 – Diagrama com os níveis de energia para os íons livres Er³⁺ e Yb³⁺. A designação dos níveis é feita pela notação ^{2S+1}J_L e transições são dadas em número de onda. Adaptado da Ref. 27.

I.5.2 Dopagem com Er³⁺ e Yb³⁺

Conforme já dito, são as propriedades luminescentes que conferem aos íons terras-raras grande utilidade na elaboração de dispositivos optoeletrônicos. A introdução destes íons causam a luminescência da matriz devido a transições internas 4f^[28]. No caso do Er³⁺, esta transição ocorre em 1540nm^[29] além de outras conforme mostra a figura 4, e 980nm^[3] para o Yb³⁺, sendo que tais emissões independem da matriz. No entanto, a estrutura fina do espectro de luminescência varia com o material hospedeiro, indicando que alguns centros de terras-raras estão presentes^[30]. Tais centros, com diferentes configurações atômicas dependentes da matriz, refletem a interação da estrutura eletrônica do íon com a

matriz semicondutora. A estrutura fina do espectro de luminescência mostra esta interação dos átomos vizinhos com íons Er^{3+} .

O íon Er^{3+} é utilizado como dopante em uma enorme variedade de materiais, como Silício, semicondutores III-V, vidros em geral, além de outros, sempre visando a exploração de suas propriedades ópticas. A seguir serão dados alguns exemplos de como estes materiais vêm sendo usados.

Em filmes amorfos crescidos por bombardeamento (“sputtering”) de GaAsN, a injeção de N em GaAs induz grandes mudanças na estrutura óptica final, como aumento da eficiência de emissores em 1540nm^[31]. Tais filmes podem ter importantes aplicações em fotônica. O processo de crescimento das amostras é de vital importância para se obter boas propriedades luminescentes, por exemplo, em filmes de GaAs e InP, a dopagem com Er mostra que é maior a intensidade de luminescência em filmes crescidos a uma temperatura mais baixa^[32]. Oxigênio tem um papel muito importante no processo de luminescência em filmes de GaAs devido a presença de centros Er-2O ^[33,34]. Além de semicondutores III-V, dopagem em filmes de Si é muito empregado hoje em dia^[35,36]. Emissão de luz verde é de grande interesse e mecanismos de excitação vêm sendo estudados. Com relação à matriz SnO_2 , a dopagem com Er é uma novidade na literatura.

Os primeiros estudos de terras-raras como dopantes em SnO_2 são referentes ao Eu e Tb^[37-40]. Sabe-se que o limite de solubilidade de Eu em SnO_2 está entre 0,05% em mol e 0,06% em mol, e que por análise de Difração de Raios X feita para pós com concentrações acima de 0,1% em mol ocorre a formação de uma segunda fase, $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ^[41,42]. Análises nestes pós dizem ainda que na região de adição entre 0,01% e 0,06% em mol de Eu, onde as partículas adquirem um tamanho reduzido, e acima desta faixa de concentração, o tamanho das partículas se tornam

mais reduzido devido a formação de $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ na superfície das partículas de SnO_2 , num estágio inicial de difusão de Eu. Além disso, medidas de resistividade entre 0,05 e 0,06% em mol é outro indicador da solubilidade limite de Eu em SnO_2 , pois a resistividade aumenta com a adição de Eu até 0,06% em mol e depois satura-se em $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Investigações sobre propriedades fotoluminescentes mostram que os precursores influenciam nas intensidades da fotoluminescência, assim como a temperatura de preparação das amostras^[40]. Deposição em filmes finos pela técnica “dip-coating” foram realizadas apresentando filmes com espectros transparentes, densamente empacotados e superfícies polidas. Tratamentos em 500°C mostram que eles tendem a uma estrutura cristalina. Características de catodoluminescência estão sendo investigadas^[39].

Estudos de fluorescência em gels de íons Eu^{3+} em SnO_2 revelam que a intensidade do espectro de emissão do Eu é diretamente proporcional ao pH da suspensão, e o mesmo comportamento para o tempo de vida^[38].

Portanto, com emprego destes íons em matrizes semicondutoras é possível contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias, podendo ser aplicados como amplificadores ópticos, fontes de laser, memórias ópticas, sensores^[43-46]. A seguir, será abordado aspectos referentes a diferentes formas de como utilizar estes íons, especialmente Er^{3+} e Yb^{3+} para a produção de dispositivos, e maneiras de como se conseguir uma melhor emissão.

I.5.3 Comentários Sobre Aplicações de Terras-raras

A produção de dispositivos ópticos integrados requer a preparação de filmes finos com baixa perda óptica, e além disso dopados com elementos opticamente ativos. É neste ponto que os materiais terras-raras ganham um grande destaque, devido a suas transições que cobrem um largo intervalo que vai do ultravioleta ao infravermelho^[46]. O processo sol-gel vem sendo muito empregado na produção destes filmes.^[46]

Com o objetivo de melhorar as propriedades ópticas em guias de onda dopados com Er, há um grande crescimento no estudo das propriedades ópticas de íons Er^{3+} ^[44]. Érbio é um dos mais estudados entre os elementos terras-raras devido a sua luminescência aparecer em aproximadamente 1540nm, a qual coincide com o mínimo de absorção de fibras ópticas. No caso de uso de camadas dopadas com Er como guias de onda planares, necessita-se basicamente do cumprimento de seis critérios que dependem das propriedades físicas e químicas que rodeiam as condições experimentais como composição da solução, procedimento de deposição e tratamentos térmicos. São eles: (1) Camadas ativas com grau de qualidade óptica devem ser depositadas, ou seja, o filme não deve apresentar trincas ou outros defeitos que levariam a perdas por espalhamento; (2) O índice de refração deve ser maior que o do substrato para permitir propagação de luz; (3) O filme também deve apresentar densificação completa, evitando assim a perda por espalhamento de luz devido a porosidade; (4) Uma microestrutura amorfa é necessária para minimizar perdas por espalhamento devido aos cristalitos; (5) Não devem conter um alto volume de hidroxilas, para impedir a extinção da luminescência devido a alta energia de fônons de grupos SiOH e (6) Formação de

aglomerados (“clusters”) de Er deve ser evitada para prevenir interações de curta distância Er-Er que levam a diminuição da luminescência também.^[43]

Processos de excitação para níveis de energia superiores (up-conversion) do infravermelho para o visível tem sido um importante modo para a geração de luminescência visível em laser de ação em comprimento de onda curto^[47]. Também pode ser utilizado na detecção de radiação infravermelha, convertendo a luz invisível para um intervalo visível onde detectores convencionais são efetivos^[43].

Em alguns casos, usando Er^{3+} como único dopante, além de oferecer poucas bandas excitação na região do visível e infravermelho próximo, também possui absorção relativamente baixa da seção transversal para a maioria dos bombeadores disponíveis. Contudo, estes problemas podem ser vencidos empregando Yb^{3+} sintetizados no meio dopado com Er^{3+} , o qual tem mostrado melhorar substancialmente a eficiência de amplificadores ópticos^[45]. Vem sendo muito comum a codopagem com Yb^{3+} , com a finalidade de melhorar a performance de dispositivos ópticos devido a transferência de energia de Yb^{3+} para Er^{3+} ^[48,49]. Esta transferência de energia, $\text{Yb}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Er}(^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}(^2\text{F}_{7/2}) + \text{Er}(^4\text{I}_{11/2})$ age como bombeador indireto de íons Er^{3+} . Então, a eficiência de transferência tem um papel importante em sistemas $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ^[50]. Vidros dopados com Er agem como sistemas de três níveis em 1540nm e codopagem com Yb é a maneira mais eficiente para aumentar a absorção e eficiência de bombeamento, principalmente em dispositivos com cavidades muito curtas, já que a transição do íon Er^{3+} tem uma baixa emissão estimulada^[51]. A figura 5 mostra um diagrama de transferência de energia do sistema Er-Yb.

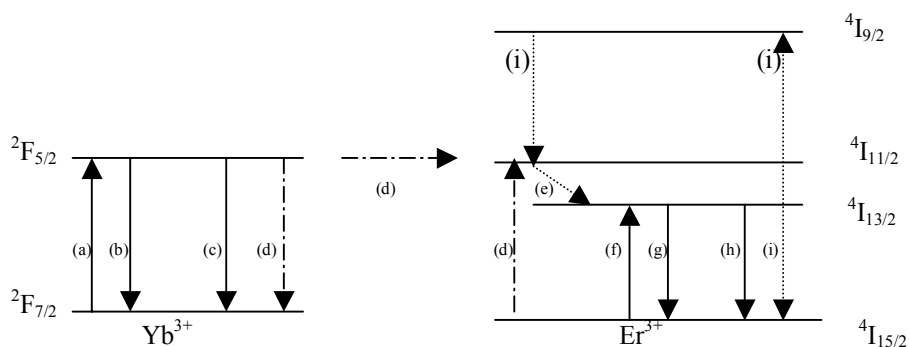


Figura 5 – Diagrama de níveis de energia do sistema Er-Yb. As linhas sólidas referem-se a fenômenos radiativos, as sólidas com pontos a processos de transferência de energia Er-Yb e pontilhadas à transições não radiativas. Adaptado da ref. 52.

No diagrama de energia da figura 5, (a,b) representam absorção radiativa e emissão do fóton bombeado entre os níveis $F_{7/2}$ e $F_{5/2}$ respectivamente; (c) é o decaimento espontâneo do nível $F_{7/2}$; (d) mostra a transferência de energia de Yb para Er ; (e) o decaimento não radiativo do nível $I_{11/2}$ para $I_{13/2}$; (f, g) a emissão estimulada e absorção entre $I_{13/2}$ e $I_{15/2}$ do Er; (h) decaimento espontâneo do nível $I_{13/2}$ e; (i) o processo cooperativo “up-conversion” entre dois íons Er excitados que promove um íon para $I_{9/2}$, enquanto o segundo íon decai para o fundamental. O primeiro íon então relaxa, por um decaimento rápido não radiativo para seu estado original $I_{13/2}$ de modo que o efeito total é a perda de um íon excitado $I_{13/2}$.

É importante ressaltar a importância de grupos OH presentes no material, os quais influenciam radicalmente no comportamento da emissão no infravermelho. Vibrações de OH ocorrem no intervalo de $2700\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ ($3703\text{-}2702\text{nm}$), o qual é muito maior que outras frequências de vibração no vidro. Desta forma, um pequeno número de fônons, dois ou três, são requeridos para a transição

não radiativa ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Impurezas OH atrapalham a emissão em 1540nm do Er^{3+} e conforme se aumenta o volume de grupos OH⁻, o tempo de vida de ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ e ${}^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$ decai. Portanto, não só a eficiência do processo de transferência de energia de $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, mas também a eficiência da emissão de Er^{3+} correspondente a ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ decairá^[50].

Atualmente, em conjunto com o Instituto de Química da UNESP de Araraquara, nosso grupo de pesquisa vem obtendo propriedades de guias de onda em filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Er}$, produzidos pelo processo sol-gel via “spin-coating”. Foi observado um coeficiente de atenuação de 3,5dB/cm em um caminho óptico de 2,5cm. Com isto, nossos resultados sugerem que estes materiais podem ter aplicações em dispositivos de amplificação óptica.

1.5.4 Propriedades Elétricas de Terras-Raras em SnO_2

No que diz respeito a caracterização elétrica, conforme já dito, sabemos que dióxido de estanho em sua forma pura é um semicondutor de “gap” largo, de aproximadamente 3,6eV^[9], com concentração de elétrons de até 10^{20} cm^{-3} e resistividade tão baixa como $10^{-5} \Omega.\text{cm}$.^[53] Possui boa transparência na região do visível e uma boa condutividade, com uma resistência superficial menor que 10ohm/ ^[8]. Aliando estas duas propriedades, pode ser usado como eletrodos transparentes^[2]. Resultados referentes a dopantes terras-raras em SnO_2 são referentes ao Eu, já que Er é uma novidade na literatura. Quando SnO_2 é dopado com Eu, os íons Eu^{3+} substituem Sn^{4+} de forma que a compensação de carga é necessária para conservar o cristal eletricamente neutro. Desta forma, durante a produção do

material pode ocorrer a formação de vacâncias de oxigênio, em que a remoção de um íon de oxigênio com dupla carga negativa deixa um buraco, fornecendo duas cargas positivas para a compensação de carga para dois íons Eu^{3+} ; pode também ocorrer a formação de íons Sn^{4+} intersticiais, que promovem quatro elétrons e então agem como compensação de carga para quatro íons Eu^{3+} [54]. Estes centros de compensação de carga poderiam resultar na criação de níveis de aprisionamento em 0,47-0,30eV.

Já em SnO_2 não dopado, vacâncias de oxigênio são responsáveis pela condução elétrica no material, o qual, em seu estado totalmente cristalino, seria isolante. Estes cristais dopados com Eu, também possuem características isolantes. Assim, a compensação de carga ocorre através da presença de íons Sn^{4+} intersticial, e portanto a armadilha associada é um complexo de íons Sn^{4+} e íons de oxigênio vizinhos. Os resultados comentados são referentes a cristais de $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ [54].

Considerando agora, que com o aumento da concentração de Eu a resistividade aumenta [41], Eu age como um íon aceitador para semicondutor SnO_2 que normalmente é tipo-n. Sua solubilidade limite em SnO_2 (0,06% em mol) também ajuda a explicar sua resistividade que satura-se na ordem de $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ quando o limite de solubilidade é excedido [41].

Foi comentado sobre propriedades elétricas de filmes finos de SnO_2 dopados com Eu, pois a dopagem com Er é um trabalho recente, pouco investigado ainda. Por ser uma novidade na literatura, estamos fazendo uma analogia com resultado obtidos com Eu. Acreditamos que Er também age como íon aceitador, e a possibilidade de compensação de carga está presente nas discussões dos resultados.