

III- Princípios Básicos dos Métodos de Caracterização

Neste capítulo será comentado sobre os princípios físicos dos experimentos utilizados para caracterizar o material em estudo, assim como um estudo das teorias ou modelos que auxiliam na interpretação dos resultados obtidos por estas práticas experimentais. Entre as técnicas, destacam-se medidas de emissão, excitação e absorção óptica para a caracterização óptica, difração de raios X (DRX) e reflexão especular de raios X (RERX) como caracterização estrutural e medidas de corrente e resistência sob influência da temperatura para a caracterização elétrica.

III.1 Comentários Sobre a Caracterização Óptica

Antes de falar sobre as técnicas de caracterização óptica utilizadas, serão tratados alguns conceitos referentes a transições entre níveis de energia e luminescência. Na parte A será comentado sobre regras de seleção abordando as transições permitidas e proibidas, e na parte B aspectos relacionados à luminescência.

A- Regras de Seleção

Conforme já dito, os íons terras-raras trivalentes sofrem uma blindagem eletrônica, de forma que o campo ligante ao qual estes íons estão submetidos é fraco comparado à interação de Coulomb entre os elétrons. Assim, os níveis eletrônicos dos íons terras-raras quando introduzidos em um sólido possuem energias próximas daquelas dos íons livres^[26].

São as regras de seleção que determinam as transições de íons entre níveis de energia dentro de um sólido, as quais são influenciadas pela simetria do campo cristalino^[60]. Este campo influi na ocorrência de transições, como por exemplo uma determinada transição pode ocorrer no cristal, mesmo violando as regras de seleção para o íon livre. Isto ocorre devido a uma perturbação gerada pelos íons vizinhos. Tomando como exemplo o íon Er^{3+} , em que as transições intraconfiguracionais 4f são proibidas devido as regras de seleção de paridade, tal regra pode ser quebrada pela ação do campo cristalino sobre o íon Er^{3+} , permitindo a transição^[25,61].

Considerando as transições dipolares elétricas, temos as seguintes regras de seleção.

$$\Delta S = 0, \quad \Delta L = 0, \pm 1 \text{ e } \Delta J = 0, \pm 1$$

sendo proibidas as transições de $J = 0 \rightarrow J' = 0$. O operador dipolo elétrico é ímpar, assim transições entre estados de mesma paridade são proibidas^[60,62].

Quanto à transições por meio de dipolos magnéticos, temos as seguintes regras:

$$\Delta S = 0, \quad \Delta L = 0 \text{ e } \Delta J = 0, \pm 1$$

não sendo permitidas as transições de $J = 0 \rightarrow J' = 0$. Já o operador momento de dipolo magnético é par, assim transições entre estados com mesma paridade são permitidas^[27,62].

A simetria local do campo cristalino determina as regras de seleção. Componentes diferentes do campo do cristal, que estão presentes quando íons terras-raras ocupam um sítio cristalográfico sem simetria de inversão, misturam uma pequena quantidade de funções de onda de paridade oposta (como 5d) nas funções de onda 4f. Desta maneira, transições 4f obtém ao menos alguma intensidade. Alguns espectroscopistas dizem que as transições proibidas 4f-4f adquirem alguma intensidade das permitidas 4f-5d^[25].

Se existir centro de inversão, as transições dipolares elétricas são proibidas, pois possuem a mesma paridade, ao passo que se não existir tais centros, as transições são determinadas pela simetria. De forma análoga, transições dipolares magnéticas são proibidas quando existe centro de inversão entre transições de estados de paridades diferentes, enquanto que se a simetria não tem centro de inversão, as regras de seleção são determinadas pelo grupo de simetria local do íon no cristal^[60].

B- Luminescência

Um material luminescente é aquele que converte a energia de transição eletrônica em radiação eletromagnética^[25]. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente é geralmente na região do visível, mas pode ocorrer em outros intervalos do espectro também. O processo de luminescência segue o seguinte: a radiação de excitação é absorvida por um ativador, indo para um estado excitado. Do estado excitado ela retorna para o nível fundamental pela emissão de radiação. Isto sugere que todo íon e todo material possui este comportamento luminescente. Entretanto, não é isto o que acontece, pois pode ocorrer um retorno não radiativo, de modo que para ocorrer a emissão de luz deve-se suprimir o processo não-radiativo. Este dois processos sempre competem no material, sendo interessante que no material luminescente, o processo radiativo tenha uma probabilidade muito maior que o processo não-radiativo. A figura 9 mostra um esquema simples do processo de luminescência.

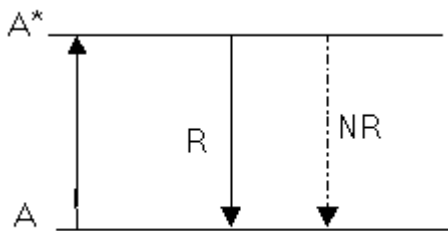


Figura 9 – Esquema de um nível de energia de um íon luminescente A. O asterisco (*) indica o estado excitado, R representa o retorno radiativo e NR o retorno não-radiativo. Adaptado da Ref. 25

Em muitos materiais o processo não é tão simples quanto o mostrado na figura 9. Tomando o caso em que a radiação não é absorvida por um íon ativador, e sim em qualquer outro lugar, como por exemplo, considerando a presença de um outro íon na rede. Este íon pode absorver a radiação de excitação e subseqüentemente transferir ao ativador. Neste caso o íon absorvedor é chamado sintetizador. As notações S e A significam sintetizador e ativador respectivamente. É encontrado também a notação D e A (doador e aceitador). A equação 11 descreve o processo de transferência de energia de um centro excitado S* para outro centro A^[26].



A figura 10 mostra este processo de transferência de energia. Vamos considerar dois centros diferentes S e A, separados em um sólido por uma distância R. Mesmo que o processo de transferência de energia ocorra, o decaimento pode ocorrer de forma não-radiativa e/ou com emissão de luz, como mostrado na figura 10, onde estão sendo consideradas estas duas possibilidades, com emissão entre os níveis A₂* e A, e ausência de emissão de A₁* para A₂*.

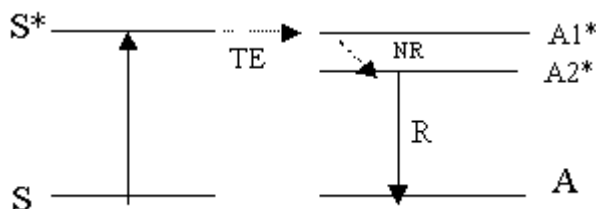


Figura 10 – Esquema mostrando a transferência de energia (TE) de S para A. Excitação ou absorção de S→A₁*; emissão de A₂*→A. O nível A₁* , povoado pela transferência de energia, decai não radiativamente para o nível abaixo A₂*. Adaptado da Ref. 25.

Muitas possibilidades podem ocorrer durante o processo de transferência de energia, podendo ser decaimento radiativo e não radiativo^[25,27]. Uma interação entre os íons participantes do processo de transferência de energia é necessária, sendo importante a sobreposição das funções de onda do ativador e do sintetizador. Esta transferência pode ser ressonante (quando os níveis de energia do S* e A* são iguais), ou seja, a diferença de energia entre os estados excitados e níveis fundamentais de S e A são iguais. Também pode ser de maneira não-ressonante, via fônons^[27].

Em íons terras-raras, existe uma pequena variação dos níveis de um íon para outro, sendo necessária a presença de fônons. Neste caso o doador de energia perde parte de sua energia em forma de vibração, transferindo o restante da energia para os íons aceitadores^[27].

Para a investigação das propriedades luminescentes neste trabalho, utilizou-se experimentos conhecidos como espectros de emissão e excitação, o qual será descrito na próxima seção.

III.1.1 Caracterização por Espectros de Emissão e Excitação

Espectro de emissão, de maneira simples, é uma medida da intensidade de luminescência emitida em função do comprimento de onda ou frequência para uma dada intensidade de excitação^[63]. Já no espectro de excitação, observa-se a variação na intensidade de radiação (razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons incidentes), enquanto o comprimento de onda de excitação é variado^[63].

O aparato experimental utilizado para a realização de espectros de emissão e excitação pode ser visto pelo esquema da figura 11. Nele, a luz proveniente de uma fonte, depois de passar pelo monocromador de excitação e por lentes convergentes, atinge a amostra. Da amostra ela passa por uma lente convergente até atingir o monocromador usado para emissão. Depois de coletado por um detector de Germânio, o sinal é enviado ao computador.

Em espectros de emissão, o monocromador de excitação fica fixo em um único comprimento de onda, de forma que a luz que incide na amostra é monocromatizada. O monocromador de emissão varre o intervalo desejado. Já em espectros de excitação, o monocromador de excitação faz com que a luz que atinge a amostra, tenha seu comprimento de onda variado de acordo com o intervalo desejado, e o monocromador de emissão fica fixo em um único comprimento de onda. Assim pode-se conhecer quais os comprimentos de onda que excitam a amostra para se ter emissão em uma determinada energia.

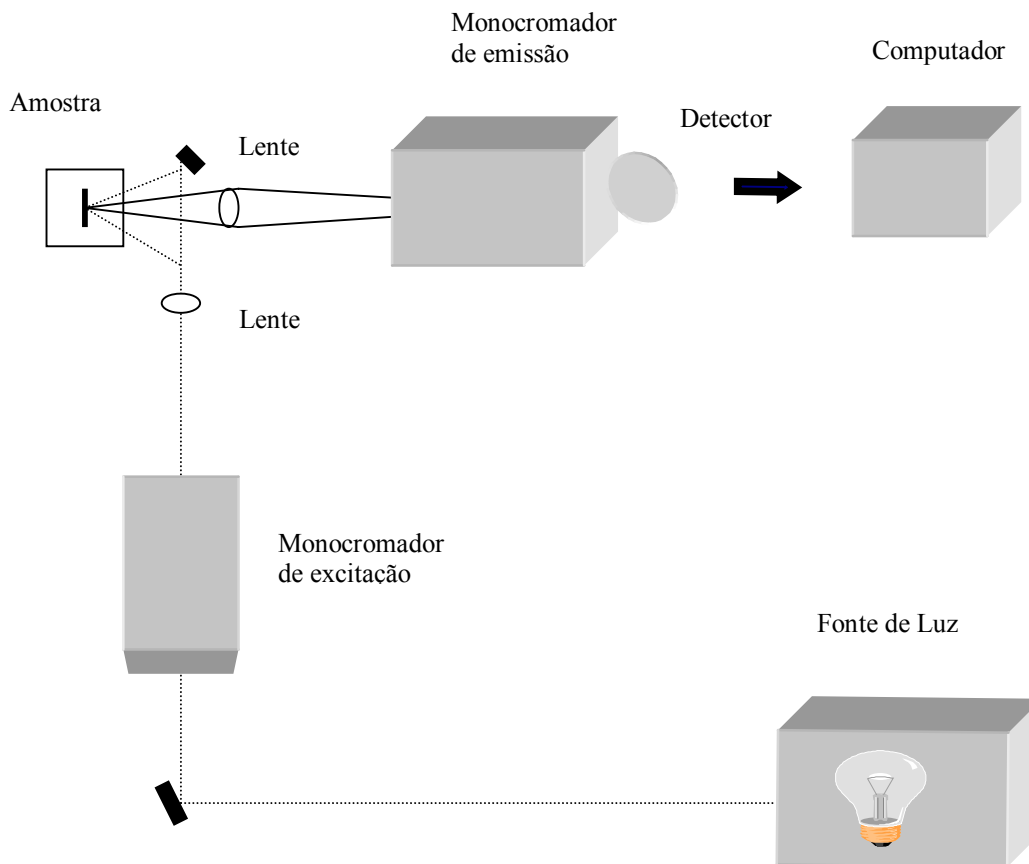


Figura 11 - Ilustração do aparato experimental usado em medidas de espectro de emissão e de excitação. A luz produzida pela fonte, ao passar pelo monocromador de excitação e com auxílio de uma lente convergente, atinge a amostra. Da amostra chega ao monocromador de emissão, sendo coletado por um detector de Germânio. Com auxílio de um “software”, os dados são armazenados em um microcomputador

Para a realização destes experimentos foi usado uma lâmpada de Xenônio de 450W, um fluorímetro SPEX F212I e detector de Germânio North Coast Scient. Corporation modelo EO-8171. Tal medida foi feita com a colaboração do departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

III.1.2 Absorção Óptica

Vários fenômenos ópticos ocorrem quando a luz interage com elétrons ou com a estrutura cristalina de um material. Dentre eles, destaca-se a absorção óptica. Uma parte da radiação pode ser transmitida (I_t) através do meio material, outra pode ser absorvida (I_a), e ainda pode ser refletida (I_r) na interface entre os dois meios. Nesta passagem de um meio material para outro, os fótons tem suas velocidades alteradas, ocorrendo a refração^[64]. A figura 12 mostra estes três tipos de fenômenos que podem ocorrer. A notações I_r , I_a e I_t significam respectivamente, intensidades do feixe refletido, do feixe absorvido e do feixe transmitido.

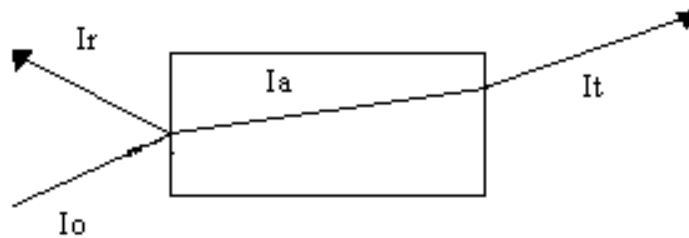


Figura 12 – Interação da luz com um material hipotético. Um fóton com intensidade I_0 interage com o material, onde uma parte de sua intensidade é refletida (I_r), a outra é absorvida (I_a) e transmitida (I_t). Adaptado da Ref. 64

A intensidade do feixe incidente (I_0) pode ser escrito da seguinte forma:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (12)$$

A absorção óptica é uma das técnicas experimentais mais usadas com a finalidade de se estudar propriedades ópticas da matéria. Da equação 12 é visto claramente que a intensidade do feixe que não é refletido pelo material ou é absorvido ou transmitido. Entende-se por absorção óptica como o decaimento da intensidade do feixe incidente ao atravessar um meio material.

A fração do feixe que é absorvida é relacionada à espessura do material^[64] (equação 13) e a forma com que ocorre a interação, como já dito anteriormente. Pela figura 13, pode ser visto a interação de um feixe com intensidade I_0 em um material de espessura L . Ao entrar no material, a intensidade do feixe diminui para I_x , quando entra na fatia infinitesimal dx , sua intensidade é dI_x , e ao sair é denotada por I ^[65]. Assim^[64]:

$$I = I_0 e^{-\mu L} \quad (13)$$

onde:

L = a espessura do material

I_0 = intensidade do feixe incidente

μ = coeficiente linear de absorção

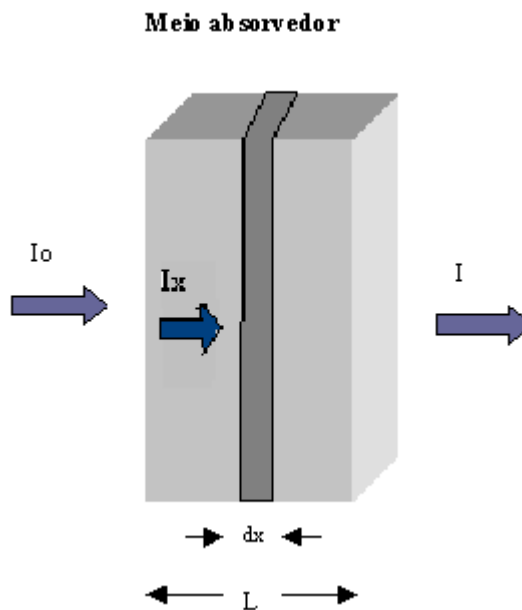


Figura 13 – Esquema do fenômeno de absorção em um material. O decréscimo da intensidade do feixe incidente de I_0 para I_x ao entrar no material. Ao passar pela fatia infinitesimal dx uma quantidade dI_x é absorvida, e ao sair do meio possui intensidade I .

O coeficiente de absorção pode ser ainda escrito como sendo^[65]

$$\mu = (2,3026 * D.O)/L \quad (14)$$

onde D.O é a densidade óptica ou absorbância (A) que pode ser escrita como:

$$A = \log (I_0/I) \quad (15)$$

Conhecendo, portanto, a densidade óptica e a espessura do filme, o coeficiente de absorção pode ser determinado, e com o auxílio da equação 16 (abaixo), uma estimativa da energia do “gap” pode ser feita, já que no processo de absorção, a ação de um fóton de energia conhecida no material pode excitar um elétron da banda de valência (**BV**) para a banda de condução (**BC**). Assim^[66]:

$$(\mu h \nu)^{2/y} = C(h \nu - E_g) \quad (16)$$

onde:

C = constante de proporcionalidade

E_g = energia do “gap” (região proibida)

y = número inteiro que tem valores específicos para transições diretas (y=1) e indiretas

(y = 4)

Portanto, excitações de elétrons entre bandas através da absorção de fótons, permite um estudo da estrutura de bandas de materiais por meio da técnica de absorção óptica.

Medidas de absorção óptica foram utilizadas para a caracterização de filmes finos e das suspensões coloidais. Foi utilizado um espectrofotômetro Cary 300 num intervalo desde 200 até 900nm pertencente aos laboratórios do Grupo de Defeitos em Semicondutores e Dielétricos, em Bauru; e um outro espectrofotômetro Cary pertencente ao Instituto de Química de Araraquara com redes de difração que permitem monocromatizar a luz desde o ultravioleta até o infravermelho distante.

III.2 Propriedades Estruturais

Algumas das propriedades estruturais foram estudadas através das técnicas de difração de raios X e reflexão especular de raios X, as quais são descritas nas seções III.2.1 e III.2.2 abaixo.

III.2.1 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos por um físico alemão, Roentgen em 1895^[67]. Foi assim chamado devido a sua natureza desconhecida. São radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que aproximadamente 1Å.

Através da técnica de difração de raios X (DRX), informações sobre a estrutura cristalina do material podem ser obtidas. A difração de raios X é essencialmente uma relação de fases entre duas ou mais ondas, um fenômeno de espalhamento. Quando um feixe de raios X de um único comprimento de onda incide num material, os raios X são espalhados em todas as direções. A maioria da radiação espalhada por um átomo anula a radiação espalhada pelos outros átomos. Entretanto, raios X que incidem em certos planos cristalográficos, em ângulos específicos, são reforçados ao invés de anulados. Em outras palavras, há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal.

Considerando-se dois feixes colimados de raios X, paralelos entre si, incidentes em dois planos paralelos, separados por uma distância d_{hkl} , a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios é dado por $2d_{hkl}\sin\theta$. Por outro lado, a

interferência construtiva deverá ocorrer quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, isto é, $n\lambda$. Este fenômeno é conhecido como difração de raios X, e é descrito pela lei de Bragg, como mostra a seguinte relação^[67]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (17)$$

onde:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

θ = ângulo de Bragg. É a metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original.

λ = comprimento de onda dos raios X.

d_{hkl} = espaçamento interplanar entre os planos que causam interferência construtiva; hkl são os índices de Miller.

Assim, conhecendo o comprimento de onda dos raios X, é possível determinar os espaçamentos interplanares e eventualmente identificar os planos que causam difração. Além disto, por DRX é possível determinar o tamanho médio dos cristais em um material. Quando estes cristais são menores que aproximadamente $0,1\mu\text{m}$, a expressão tamanho das partículas é usada. Desta forma, o tamanho médio das partículas (t) é determinada pela equação de Scherrer^[67]:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (18)$$

onde:

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

K = constante de proporcionalidade

A constante de proporcionalidade^[68] K é uma função da forma geométrica da partícula. Para medidas da largura do pico a meia altura, K atinge valores entre 0,84 e 0,89 dependendo da geometria. No caso de não se conhecer a geometria dos cristalitos, admite-se uma geometria esférica com valor de 0,9.

Este método é normalmente utilizado para calcular tamanho de partículas entre 20 e 500Å. Partículas maiores que 500Å apresentam picos de difração muito estreitos e de difícil avaliação, ao passo que, menores que 20Å apresentam seus picos de difração muito achatados, sendo difícil reconhecê-los como picos de difração.

O principal problema em calcular o tamanho da partícula por este método é conseguir com precisão o valor do parâmetro B. Ele é composto de dois fatores: alargamento devido ao tamanho do cristais (B_M) e devido ao alargamento instrumental (B_S)^[67]. O alargamento instrumental pode ser calculado através de uma calibração com materiais que contenham dimensões entre 1000 e 10000Å, sendo utilizado quartzo geralmente.

Admitindo picos de difração que podem ser representados na forma de curvas de Gauss, vale a seguinte relação:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (19)$$

Por meio destas equações (18 e 19), o tamanho das partículas pode ser calculado nas direções hkl desejadas. Considerando que o parâmetro B_S é muito menor que B_M , neste trabalho foi feita uma aproximação em que $B = B_M$ para o cálculo do tamanho médio das partículas.

Para a obtenção das curvas de DRX, foi utilizado um difratômetro Rigaku equipado com uma fonte de Cu, de 40KV de potencial e 20mA de corrente. A velocidade do detector foi de 3 graus por minuto com um passo de 0,02 graus.

III.2.2 Reflexão Especular de Raios X

A técnica de reflexão especular de raios X permite a investigação das características estruturais de camadas delgadas de um determinado material. Através dessa ferramenta, pode-se obter propriedades das superfícies e filmes, tais como espessura, rugosidade e densidade através da simulação de dados experimentais^[69]. Assim como em outras técnicas de raios X, a RERX consiste no controle da intensidade do feixe refletido pela superfície em relação ao feixe incidente. Embora os princípios desta técnica são conhecidos há bastante tempo através de um trabalho de Nénot e Croce^[70], a utilização desta prática foi retardada devido a cálculos complexos, mas hoje em dia com o desenvolvimento de programas (“software”), estes cálculos são resolvidos com maior facilidade e esta técnica pode ser usada com maior frequência. O software normalmente empregado, desenvolvido pela Siemens, baseia-se num formalismo

desenvolvido por Névtot e Croce^[70] que descreve adequadamente as curvas de reflectividade através de um intervalo angular.

As características estruturais, obtidas na direção normal a superfície, são determinadas pelo vetor de espalhamento k , onde k refletido é igual a k incidente. Os ângulos de incidência e reflexão são iguais e k pode ser expresso como^[71]:

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (20)$$

São as equações de Fresnel que governam a reflexão especular que ocorre na superfície. A reflexão de Fresnel (R_f) é dada por:

$$R_f = \left(\frac{\theta_c}{2\theta} \right)^4 \quad (21)$$

onde θ_c é o ângulo crítico e pode ser escrito como:

$$\theta_c = 4 [(d_2 - d_1) \cdot \pi]^{1/2} \quad (22)$$

onde:

d_1 = densidade eletrônica do ar

d_2 = densidade eletrônica do filme fino

Abaixo deste ângulo crítico, reflexão externa total ocorre^[69], para $\theta > \theta_c$, a reflectividade diminui exponencialmente de acordo com a equação .

$$R(\theta) = R_f \left| \int \frac{\partial d}{\partial Z} e^{i4\pi(\theta/\lambda)Z} dz \right|^2 \quad (23)$$

Acima do ângulo crítico, as curvas de reflexão apresentam franjas devido a interferência construtiva entre os feixes refletidos pela superfície do filme e pela interface com o substrato. A equação 24 (abaixo) dá a expressão da reflectividade, cujo fenômeno pode ser observado na figura 14.

$$R = R_f \left| \frac{(d_3 - d_2)}{d_3} \cdot \exp\left\{ \frac{-[4\pi(\theta/\lambda)\sigma_1^2]}{2} \right\} + \frac{d_2}{d_3} \exp\left\{ \frac{-[4\pi(\theta/\lambda)\sigma_2^2]}{2} \right\} \cdot \exp\left(\frac{-i}{4\pi(\theta/\lambda)} \right) L \right|^2$$

onde:

(24)

L = espessura do filme fino

σ_1 e σ_2 = rugosidade da interface do filme com o substrato e da interface do ar com o filme respectivamente

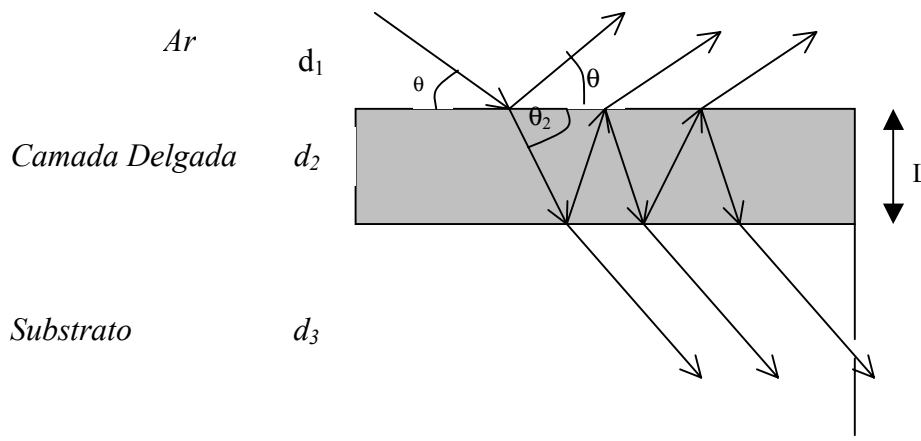


Figura 14 - Ilustração da reflexão especular de raios X em um filme fino depositado sobre um substrato de vidro. É mostrada a interação do feixe com o filme fino e com o substrato. d_1 , d_2 e d_3 são as densidades eletrônicas do ar, da camada delgada e do substrato, respectivamente. Adaptado da Ref. 16

Com a separação entre máximos e mínimos das franjas de interferência, e através do ajuste de curvas experimentais e teóricas usando o “software” Refsimul (denominação dada pelo próprio fabricante), é possível determinar os valores da espessura, da densidade e da rugosidade de filmes finos.

Experimentos de REX foram feitos com uma câmara de reflexão especular acoplada ao difratômetro de pó Siemens D5000 com uma fonte de $\text{CuK}\alpha = 1,5418\text{\AA}$. Foi usado uma fenda primária de 2mm e uma fenda de 0,6mm para o feixe refletido.

III.3 Comentários Sobre Caracterização Elétrica

Neste tópico serão abordados modelos de condução intergranular em filmes finos de SnO_2 dopados com Érbio na concentração de 2% em mol. Além disso, serão mostradas as técnicas de caracterização utilizadas para estudar as propriedades de condução destes filmes, como por exemplo medidas de corrente(I) em função da Voltagem(V) e Temperatura (T), resistividade em função da temperatura e decaimento da condução elétrica através de excitação em 266nm com o 4º harmônico do laser Nd:YAG acoplado com dois cristais dobradores .

III.3.1 Modelos de Condução Intergranular

Neste trabalho foram utilizados como contatos (eletrodos), camadas de Índio, obtidos através de evaporação resistiva, conforme será mostrado no

capítulo IV. Quando é utilizado este tipo de eletrodo, nos valores de resistência obtidos estão incluídos a resistência dos contornos de grãos, a resistência interna dos grãos e a resistência da interface entre o contato e o filme fino de SnO₂ no caso.

Aspectos não lineares em curvas de corrente em função da tensão podem ocorrer devido a presença de barreiras de potencial entre grãos adjacentes no material, dificultando o fluxo de elétrons entre grãos. Desta forma, a partir de medidas de corrente em função da tensão e temperatura, acima da ambiente, é possível fazer uma estimativa da altura (ϕ) e largura da barreira (w) de potencial formadas entre os grãos e estudar a condução volumétrica (“bulk”)^[72].

Neste trabalho será analisado a atuação de dois modelos que se caracterizam por um abaixamento de barreiras de potencial mediante aplicação de um campo elétrico uniforme. Trata-se do modelo de emissão termoiônica de Schottky e de emissão de Poole-Frenkel.

A emissão Schottky é considerada um mecanismo de condução limitada e ocorre em baixas voltagens^[73]. No caso de barreiras entre grãos, os elétrons passam por cima da barreira para chegar ao grão vizinho. Segundo este modelo, a densidade de corrente é expressa de acordo com a equação 25^[72].

$$j = A * T^2 \exp\left[-\frac{e(\phi - \beta_s E^{1/2})}{KT}\right] \quad (25)$$

onde:

j = densidade de corrente

A^* = constante de Richardson

ϕ = altura da barreira

β_S = coeficiente de campo para emissão Schottky

K = constante de Boltzmann

E = campo elétrico

e = carga do elétron

T = temperatura absoluta

Conforme dito, a medida que se aplica um campo elétrico na amostra, ocorre a diminuição da barreira de potencial na interface entre grãos, a qual é dada por:

$$\Delta\phi_S = \beta_S E^{1/2} \quad (26)$$

onde:

$\Delta\phi_S$ = abaixamento da barreira de potencial Schottky

Referindo-se agora ao modelo de condução de Poole-Frenkel, também caracterizado pelo abaixamento da barreira de potencial de ionização quando ela interage com um campo aplicado, é predominante quando altos campos elétricos são aplicados^[73]. A equação 27 dá a densidade de corrente segundo o modelo de Poole-Frenkel.

$$j = j_0 \exp\left[\frac{e\beta_{PF}E^{1/2}}{2KT}\right] \quad (27)$$

onde:

$j_0 = \sigma_0 E$, densidade de corrente de baixo campo

β_{PF} = coeficiente de campo para a emissão de Poole-Frenkel

Este modelo, primeiramente aplicado por Frenkel, em semicondutores e isolantes volumétricos (“bulk”), sugere que a energia potencial de ionização é diminuída na presença de um campo uniforme. A equação 28 mostra a relação entre o abaixamento da barreira em função do campo aplicado.

$$\Delta\phi_{PF} = \beta_{PF}E^{1/2} \quad (28)$$

onde:

$\Delta\phi_{PF}$ = abaixamento da barreira de potencial Poole-Frenkel

Os parâmetros β_S e β_{PF} descritos nas equações 25 e 27 podem ser escritos da seguinte forma^[74]:

$$2\beta_S = \beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{nW}} \quad (29)$$

onde:

n = número de grãos por unidade de comprimento

ϵ_0 = constante dielétrica do vácuo

ϵ_r = constante dielétrica do grão SnO_2

Portanto, através destes dois modelos de condução, um predominante em regiões onde um campo elétrico baixo é aplicado e outro com atuação em altos campos, nos propomos a estudar estes mecanismos em nossos filmes de $\text{SnO}_2:\text{Er}$ a temperatura acima da ambiente e relacionar a ação do dopante com as propriedades elétricas.

III.3.2 Caracterização Elétrica

Para verificação dos modelos de condução elétrica, medidas de corrente-voltagem em função da temperatura, entre 30 e 200°C foram feitas, usando uma mufla na qual a amostra foi inserida. Fios elétricos foram conectados nas camadas de Índio permitindo as medidas através de um eletrômetro da Keithley modelo 617.

Para a realização de medidas elétricas em temperatura abaixo da ambiente, foi utilizada a montagem experimental da figura 15, que foi empregada em medidas de resistência em função da temperatura, além de excitação e decaimento da condutividade fotoexcitada.

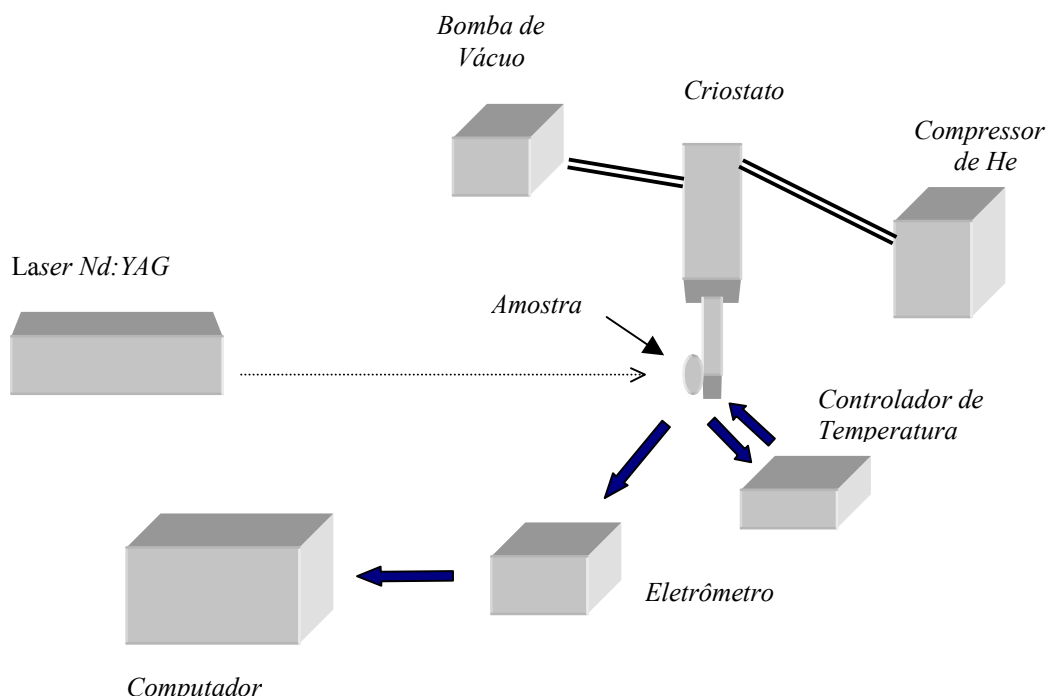


Figura 15 - Ilustração dos equipamentos utilizados em medidas de resistividade em função da temperatura e decaimento da condutividade. No caso de RxT, o laser não é utilizado e a temperatura é abaixada, sendo que os valores de resistência são lidos manualmente. Já em medidas de decaimento da condutividade fotoexcitada, o sinal lido no eletrometro é mandado ao microcomputador que o armazena. (\equiv representa conexões de vácuo e de gás He, \rightarrow representa sinal elétrico e corresponde a luz do laser).

Experimentos de resistência em função da temperatura foram feitos usando um criostato da APD Cryogenics com circuito fechado de gás He que permite atingir uma temperatura de 10K e um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics com precisão de 0,1 grau. Um eletrometro Keithley modelo 617 faz a leitura do sinal elétrico. Além de medidas de resistência em função da temperatura, o aparato experimental, mostrado na figura 15, permite a realização do experimento de decaimento da condutividade. Observamos em amostras de SnO₂ não dopadas a existência de uma fotocondutividade persistente, ou seja, uma vez iluminada com o 4º harmônico do laser de Nd:YAG (266nm) a baixa temperatura, a condutividade aumenta

várias ordens de magnitude e permanece em valor alto, a menos que a temperatura seja aumentada. Já em filmes dopados com Er, ocorre um decaimento desta condutividade, cujo sinal é armazenado num computador.

Através destes tipos de experimentos, buscamos compreender as propriedades elétricas de filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Er}$. Entender o papel do Er na condutividade dos filmes foi se tornando cada vez mais necessário no decorrer deste trabalho, uma vez que algumas modificações nas propriedades elétricas foram observadas quando comparadas a filmes não dopados.