

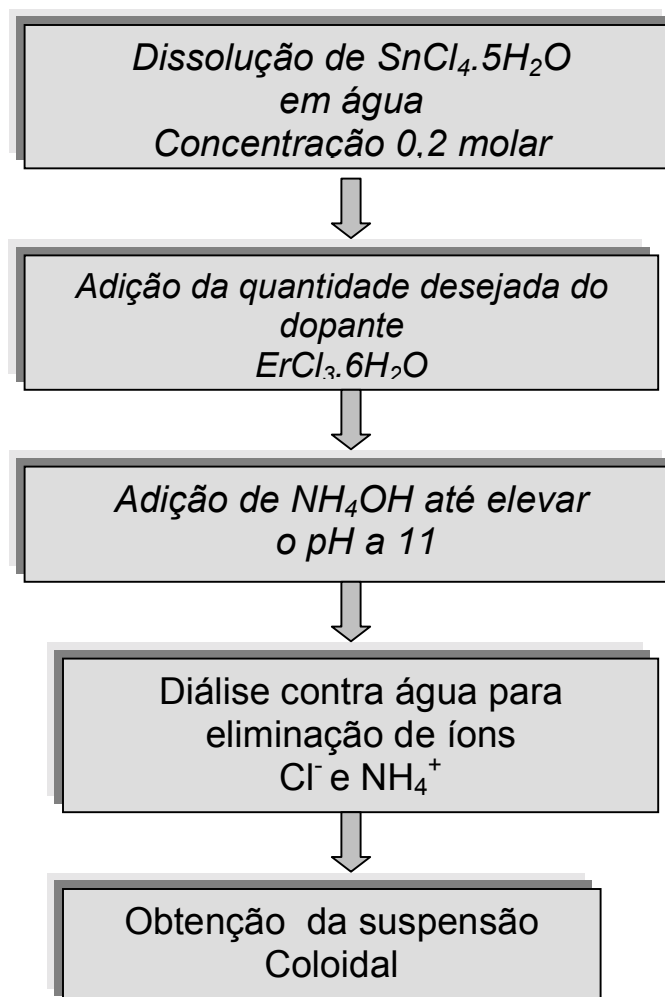
## **IV – Preparação das Amostras**

Neste capítulo é descrito o processamento das suspensões coloidais através do processo sol-gel, bem como a secagem de tais suspensões à temperatura ambiente e deposição de filmes finos através da técnica “dip-coating”. Na seção IV.1 é mostrado o “roteiro” para a obtenção das suspensões de SnO<sub>2</sub> dopados com Er e Yb. Já a produção de xerogéis é mostrado na seção IV.2 e o processo de deposição de filmes em IV.3. Finalmente, o princípio de evaporação de eletrodos de In é abordado na seção IV.4.

### **IV.1 Preparação das Suspensões Coloidais**

Para a produção de nossas suspensões coloidais foi utilizado o processo sol-gel. A partir do precursor SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O foi feita uma solução aquosa 0,2 molar. A dopagem com Er foi promovida adicionando-se a quantidade desejada de ErCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O na solução inicial, afim de se obter soluções dopadas com 0,05 % em mol, 0,1% em mol, 2% em mol e 4% em mol de Er. Depois de adicionado o reagente dopante, em uma barra magnética sob agitação, foi acrescentado NH<sub>4</sub>OH até elevar o

pH a 11, promovendo o processo de hidrólise. O precipitado adquiriu uma cor branca, sendo a seguir colocado em membranas permeáveis, mais conhecidas como “saquinhos” ou tubos de diálise. A suspensão, então é submetida a diálise em água destilada por aproximadamente 10 dias, para eliminação de íons de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Depois de concluído este processo, o sol apresentou uma coloração semitransparente, estando pronto para a produção de filmes finos via “dip-coating”. A figura 16 mostra um esquema com os passos utilizados para a produção de nossas suspensões de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$ .

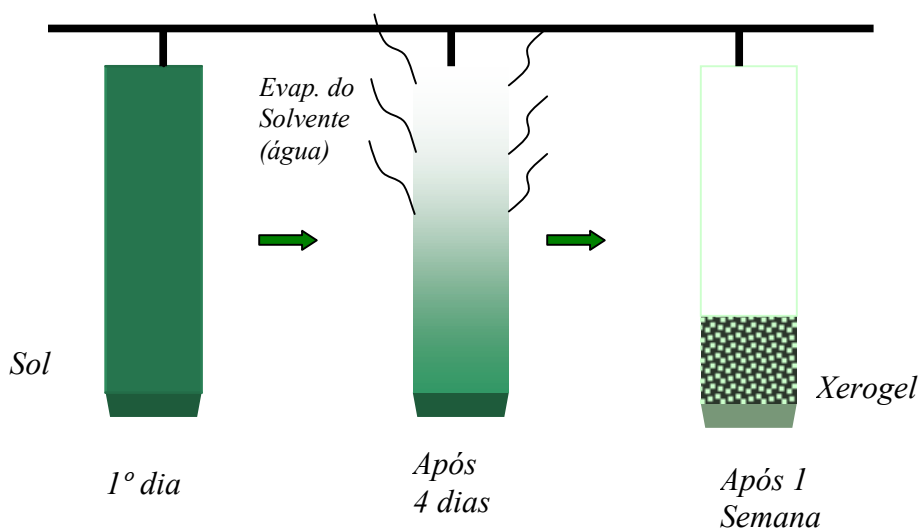


**Figura 16** – Esquema ilustrando processo de preparação de suspensões coloidais de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$ . Primeiro dissolveu-se  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em água obtendo uma solução 0,2 molar. A seguir foi adicionado  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na proporção desejada. O processo de hidrólise foi alcançado adicionando-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  até elevar o pH a 11. Diálise em água destilada eliminando íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$  resultou em suspensões coloidais semitransparentes.

## IV.2 Obtenção de Xerogéis

Depois de pronta as suspensões coloidais, uma parte foi utilizada para a produção de filmes finos e a outra parte sofreu processo de secagem em condições normais de temperatura e pressão, obtendo-se assim, xerogéis. Foi estudado efeitos de codopagem com íons  $\text{Yb}^{3+}$  em xerogéis. A adsorção de íons  $\text{Yb}^{3+}$  foi conseguida da seguinte forma: foi adicionado ao xerogel de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  uma solução aquosa de  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A mistura foi mantida em repouso à temperatura ambiente por 72 horas até a eliminação do solvente. Assim, obteve-se xerogéis de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  codopados com Yb sendo respeitada a razão de 1:1 entre Er e Yb. Para experimentos de espectros de emissão e excitação, os xerogéis foram tratados a  $1000^\circ\text{C}$  durante 6 horas. Já, em medidas de difração de raios-X, foram usados tratamentos em diferentes temperaturas, que variavam de 100 a  $1000^\circ\text{C}$ .

A figura 17 representa o processo de secagem do sol até converter-se para xerogel. Tal procedimento foi feito simplesmente retirando os tubos de diálise que estavam em água destilada e colocando-os para secar em ar. Isto foi feito, deixando-os suspensos em condições normais de temperatura e pressão. No primeiro dia, pequena quantidade de solvente foi evaporado. Com o passar dos dias, notava-se a eliminação do solvente e a transição de sol para gel. Depois de aproximadamente uma semana, o gel foi diminuindo consideravelmente o volume original, até formar-se a estrutura do xerogel representada na figura 17.



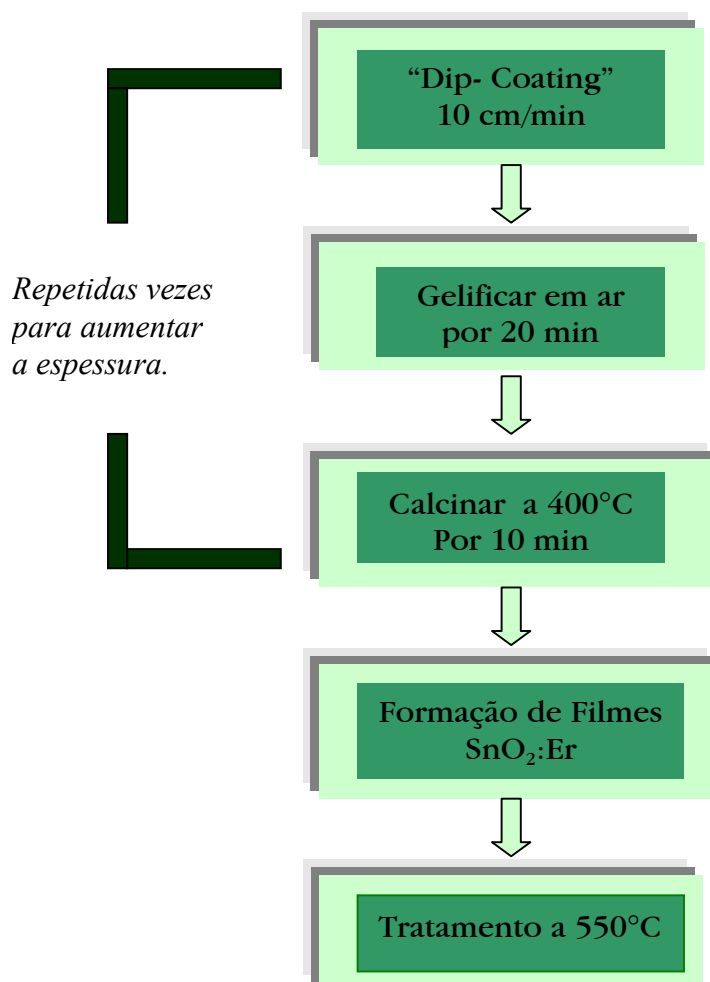
**Figura 17** - Representação do processo de obtenção de xerogéis. Retirando os saquinhos de diálise da água destilada, o solvente começa a evaporar até ser atingido o ponto de gel. Após uma semana, com a total eliminação do solvente, é formado o xerogel.

### IV.3 Deposição de Filmes Finos

Os filmes finos de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  foram depositados sobre lâminas de vidro de espessura variando de 0,8 a 1,1mm. A limpeza do substrato é muito importante para que o filme se deposite de modo homogêneo por todo o substrato. Para a limpeza, as lâminas foram mantidas em uma solução detergente 10% (EXTRAM MA 02 NEUTRO da MERCK) por 24 horas, sendo em seguida lavados com água destilada e deixados na estufa a 50°C para secagem.

Vários parâmetros podem variar durante a deposição pela técnica “dip-coating”, como velocidade de emersão, tempo de gelificação e temperatura de calcinação. A deposição foi feita com uma velocidade de emersão de 10cm/min, e os

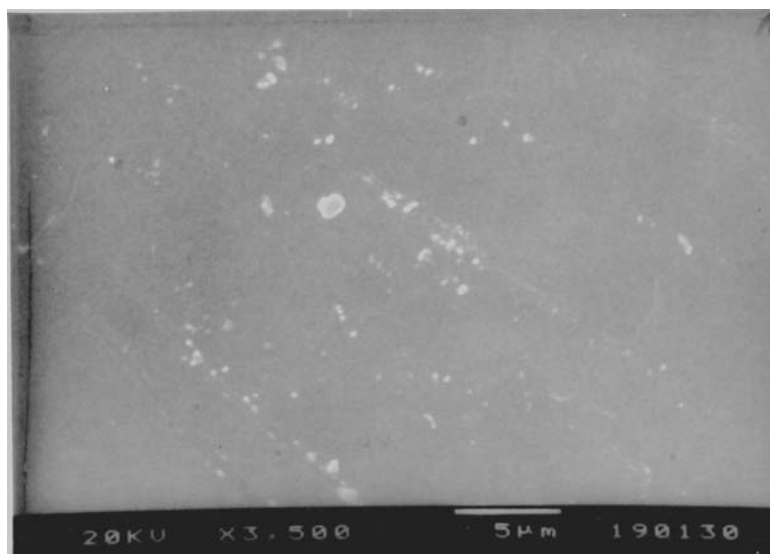
filmes deixados por 20 min em ar, sendo a seguir calcinados por 10min a 400°C em uma mufla. Este processo foi repetido entre cada camada, as quais variaram em número de 1 a 30 neste trabalho, dependendo da espessura desejada do filme. Depois de depositadas todas as camadas, foi feito um tratamento final a 550°C por 1 hora. Este procedimento promove a deposição de camadas homogêneas, e conseqüentemente a produção de filmes menos porosos e transparentes<sup>[16]</sup>. A figura 18 ilustra o procedimento utilizado para a deposição dos filmes.



**Figura 18** – Procedimento utilizado para a deposição de filmes finos. As camadas são depositadas através da técnica “dip-coating” com uma velocidade de emersão de 10cm/min. Cada camada fica 20min secando em ar e depois é calcinada a 400°C em ar dentro de uma mufla durante 10 min.

Foi utilizado um controlador microprocessado MQCLT2000-MP da Microquímica para a produção dos filmes.

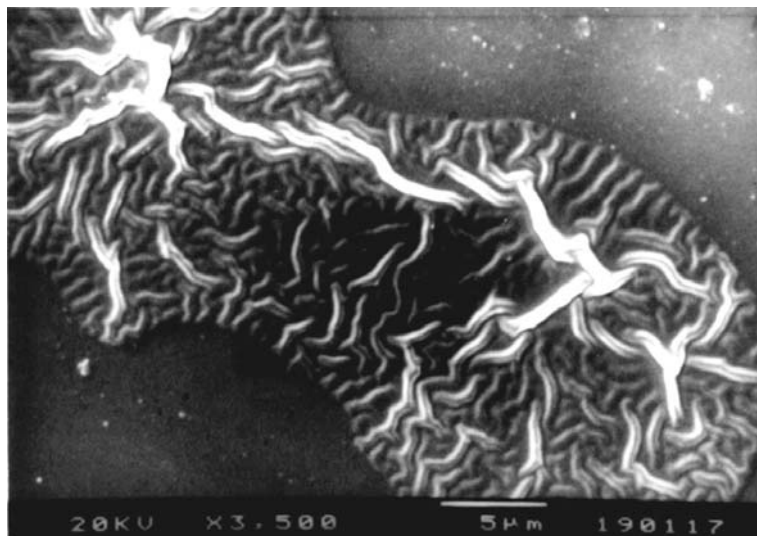
A figura 19 mostra uma fotomicrografia feita por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) de um filme fino com três depósitos de  $\text{SnO}_2\text{:Er}$  (0,1% em mol). Nota-se um comportamento homogêneo dos filmes feitos por este procedimento. Os pequenos pontos brancos observados são referentes a pedaços de vidro do substrato que ficaram sobre o filme, já que o mesmo foi cortado em pequenos pedaços para ser feita a fotomicrografia.



**Figura 19** – Fotomicrografia da superfície do filme de  $\text{SnO}_2\text{:Er}$  (0,1% em mol) com três depósitos. Aspecto homogêneo é característico deste método de deposição.

Mesmo com boa homogeneidade, podem ocorrer defeitos durante o processamento dos filmes. Conforme mostrado na figura 20, pode ocorrer pequenas regiões não homogêneas. A secagem do filme pode ter proporcionado má compactação entre as camadas depositadas em pequenas áreas de deposição. É importante ressaltar

que estes pequenos defeitos não representam um comportamento geral dos filmes, sendo em pequena quantidade.



**Figura 20** – Fotomicrografia da superfície do filme SnO<sub>2</sub>:Er (0,1% em mol) com três depósitos. Defeitos provenientes da compactação entre camadas podem ocorrer em pequenas áreas no processamento dos filmes.

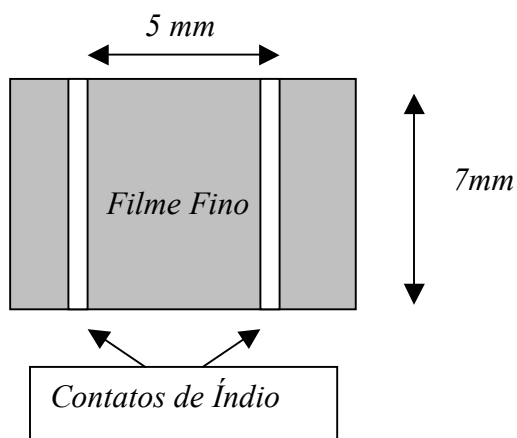
Como dito, estes defeitos podem ser provenientes da compactação entre as camadas depositadas, por exemplo, em uma região não houve uma deposição homogênea, e o depósito seguinte não preencheu totalmente a região da primeira camada, formando tais defeitos.

#### **IV.4 Evaporação de Contatos de Índio**

Para a realização de experimentos de caracterização elétrica, foi necessário a evaporação de contatos elétricos em nossos filmes finos. Tal procedimento

foi feito através de evaporação resistiva do metal In. A evaporação foi feita em uma evaporadora Edwards Auto 306 em um vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Torr.

Os contatos foram evaporados com formato retangular e dispostos paralelamente na superfície do filme. Foram utilizadas “máscara de sombra” que permitiram padronizar em todos os filmes a mesma distância entre contatos, sendo 5mm e um comprimento de 7mm. A figura 21 mostra através de uma visão frontal a geometria da amostra com contatos de In superficiais.



**Figura 21-** Ilustração de um filme fino com contatos de In evaporadas paralelamente em uma distância de 5mm entre cada camada e com 7mm de comprimento

Tratamento térmico a  $150^{\circ}\text{C}$  foram feitos nos filmes para promover a difusão dos contatos de In no filmes finos. Sabe-se que a junção entre um metal e um semicondutor gera uma barreira de potencial Schottky em sua interface, podendo provocar características não-lineares em curvas de corrente-voltagem. A difusão do metal pode diminuir estas barreira ou estreitá-la, permitindo a passagem de elétrons por tunelamento, eliminando esses efeitos de interface na resistência elétrica dos filmes.