

## **V – Resultados**

Neste trabalho, as caracterizações foram feitas em fases distintas do material: no início, quando foram preparadas as suspensões coloidais, e em seguida, análises referentes a xerogéis e filmes finos. Resultados e discussões referentes a estas fases podem ser acompanhadas neste capítulo, o qual foi dividido de acordo com o tipo de caracterização feita: caracterização óptica (V.1), estrutural (V.2) e elétrica (V.3).

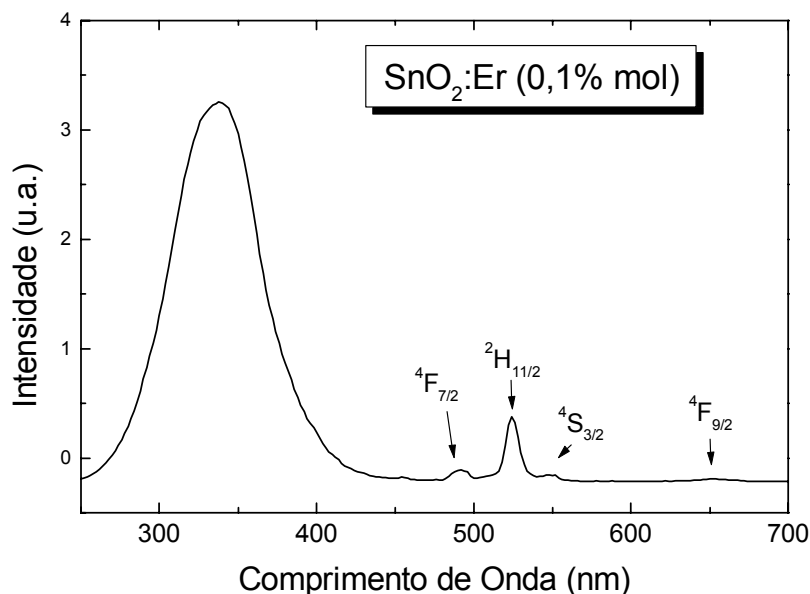
### **V.1 Caracterização Óptica**

No que se refere a caracterização óptica, destacam-se resultados de absorção óptica tanto em filmes finos como em suspensões coloidais, desde o ultravioleta até o infravermelho, analisando transições entre banda de valência e banda de condução, além de transições intraconfiguracionais 4f no caso de suspensões dopadas com Er. Além disso, espectros de emissão e excitação em xerogéis de SnO<sub>2</sub> dopados com Er e codopados com Yb, mostraram importantes resultados referentes a incorporação do dopante na matriz SnO<sub>2</sub> e processos de transferência de energia.

### V.1.1 Espectros de Emissão e Excitação

Espectros de emissão e excitação foram feitos em xerogéis de SnO<sub>2</sub> dopados com Er e codopados com Er e Yb, onde foram utilizados tratamentos a 1000°C em ar durante 6 horas, com a finalidade de eliminar grupos OH que podem prejudicar a ocorrência de processos radiativos<sup>[47]</sup>.

A figura 22 representa o espectro de excitação para o xerogel SnO<sub>2</sub> dopado com 0,1% mol de Er mantendo emissão fixa em 1525nm, a qual corresponde a transição do nível excitado <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> para o estado fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>.



**Figura 22** - Espectro de excitação para o xerogel SnO<sub>2</sub>:Er (0,1% mol) com emissão fixa em 1525nm. É observado uma banda intensa referente a transição de “gap” de energia de SnO<sub>2</sub> em 328nm. Transições intra-ff são observadas do nível fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> para os estados excitados <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> e <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>.

Pode ser observado uma banda mais intensa ao redor da energia de transição proibida (“bandgap”) da matriz SnO<sub>2</sub> (328nm), onde é dominante a

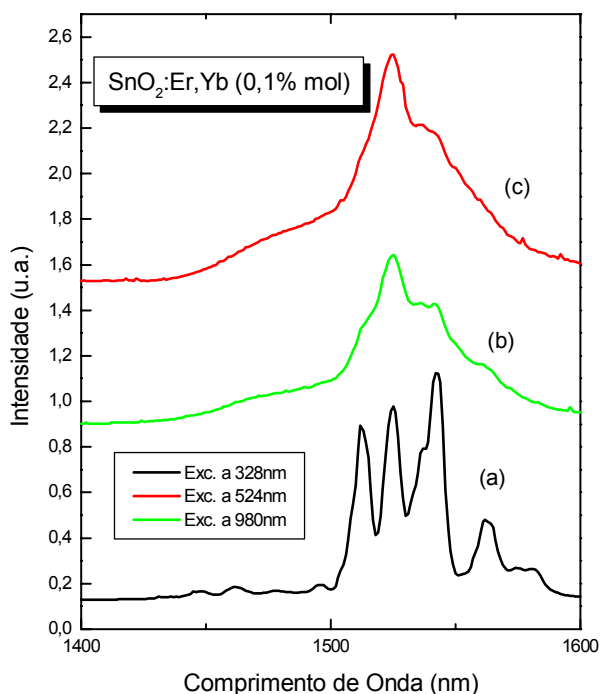
recombinação de pares elétron-buraco. Transições intra-ff do  $\text{Er}^{3+}$  são observadas através de picos menores correspondentes a transições do nível fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para os estados excitados  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ . Comparando com resultados obtidos para  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$ <sup>[37,38]</sup>, quando  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um sítio de  $\text{Sn}^{4+}$  as características de emissão neste sítio substitucional são fortemente observadas via excitação banda-banda do  $\text{SnO}_2$ <sup>[75]</sup>. Tais características são usadas para discriminar a família de  $\text{Eu}^{3+}$  dissolvida na matriz  $\text{SnO}_2$ . Assim, nos xerogéis de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$ , a banda intensa proveniente do  $\text{SnO}_2$  sugere que  $\text{Er}^{3+}$  pode estar substituindo  $\text{Sn}^{4+}$  na estrutura cassiterita do  $\text{SnO}_2$ .

Analisando o espectro de emissão sob diferentes comprimentos de onda de excitação (figura 23), podem se obter algumas informações sobre a localização de  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$ . Excitando em 328nm (“bandgap” da matriz  $\text{SnO}_2$ ), como mostrado na figura 23(a), ocorre máximos em 1512, 1525, 1543, 1562 e 1578nm. Pequenos picos também são observadas em 1447, 1462, 1478 e 1496nm. Sob excitação a 524nm ( $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ ), o espectro visto na figura 23(b) é muito diferente do anterior, sendo alargado, com um pico bem definido em 1525nm. Duas componentes fracas são observadas em 1536 e 1542nm, e ombros são observados em 1560 e 1470nm.

Para uma melhor compreensão dessas figuras, novamente são utilizados resultados obtidos em amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com  $\text{Eu}$ <sup>[33,75]</sup>. Espectros de emissão feitos para amostras dopadas com 2% de  $\text{Eu}$  sob excitação correspondente ao “bandgap” do  $\text{SnO}_2$  e a transição  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  (394nm), mostram que as bandas correspondentes as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$  são alargadas, ao passo que as excitadas com energia do “gap” são estreitas. Nestas amostras, a solubilidade limite (0,05%mol)<sup>[41,42]</sup> foi ultrapassada, então, supõe-se que estas bandas alargadas são atribuídas a  $\text{Eu}^{3+}$

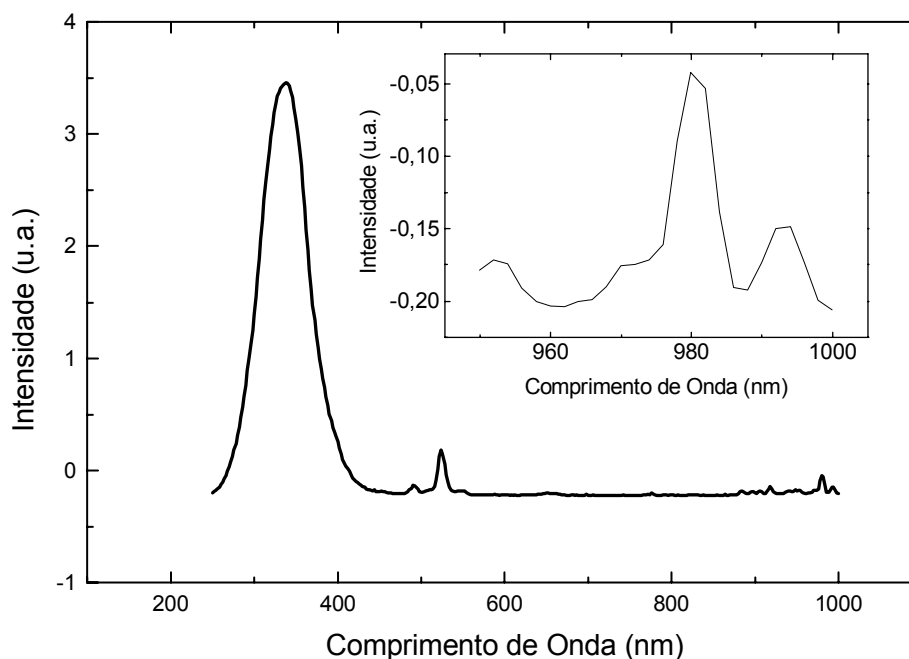
segregados na superfície das partículas, enquanto que as estreitas (excitadas com energia do “gap”), correspondem a  $\text{Eu}^{3+}$  substituindo  $\text{Sn}^{4+}$ .

Um comportamento similar é obtido para os xerogéis dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , assim, o espectro mostrado na figura 23(a) é atribuído a substituição de  $\text{Er}^{3+}$  no sítio de  $\text{Sn}^{4+}$  na estrutura cassiterita; e em 23(b) a  $\text{Er}^{3+}$  segregado na superfície das partículas. A figura 23(c) é referente a excitação feita em 980nm. A emissão do  $\text{Er}^{3+}$  é observada com a ausência da componente em 1543nm e então, este espectro é devido a íons  $\text{Er}^{3+}$  adsorvidos. É uma maneira interessante de ver que o processo de transferência de energia de  $\text{Yb}^{3+}$  para  $\text{Er}^{3+}$  é efetivo somente nos íons segregados no contorno de grão e não a  $\text{Er}^{3+}$  localizado na matriz.



**Figura 23** – Espectro de emissão para o xerogel  $\text{SnO}_2:\text{Er},\text{Yb}$  (0,1% mol). (a) Excitado a 328nm, (b) Excitado a 524nm e (c) excitado a 980nm. Espectro 23(a) mostra que  $\text{Er}^{3+}$  substituiu  $\text{Sn}^{4+}$  na estrutura cassiterita. Espectro 23(b) relaciona-se ao  $\text{Er}^{3+}$  segregado na superfície das partículas. Além disso, excitação a 980nm em 23(c) mostra o processo de transferência de energia de Yb para Er.

A figura 24 mostra o espectro de excitação para o xerogel SnO<sub>2</sub> dopado com Er e Yb, mantendo emissão fixa em 1525nm. Excitação ao redor de 980nm ocorre, correspondendo a transição  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  do íon Yb<sup>3+</sup>. No detalhe, esta transição pode ser melhor visualizada, o que sugere que o processo de transferência de energia de Yb<sup>3+</sup> para Er<sup>3+</sup> é efetivo, uma vez que excitando com a energia da transição do Yb<sup>3+</sup>, íons de Er<sup>3+</sup> também são excitados para depois sofrerem o decaimento radiativo do nível  $^4I_{13/2}$  para o nível fundamental  $^4I_{15/2}$ .



**Figura 24** – Espectro de excitação para a amostra contendo 0,1% em mol de Er e também Yb adsorvido. Emissão monitorada em 1525nm. No detalhe, a região entre 950 e 1000nm ampliada. Através deste espectro se nota que o processo de transferência de energia de Yb<sup>3+</sup> para Er<sup>3+</sup> acontece.

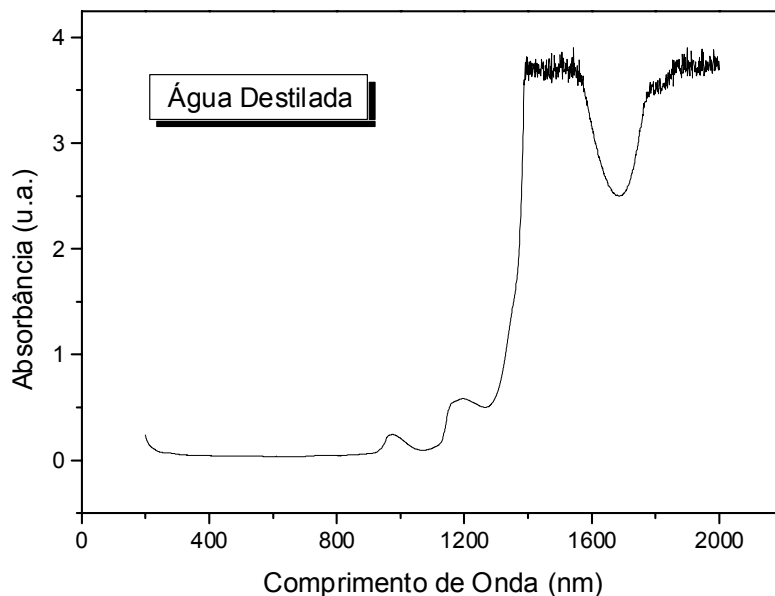
O mesmo comportamento observado com a concentração de 0,1% em mol de Er (figura 23), também ocorre para as demais concentrações de dopante, como por exemplo 2 e 4% em mol. Diferenças no formato do espectro de emissão podem ser observadas sob excitação em energias distintas, reforçando a hipótese da presença de duas famílias no material, uma em que  $\text{Er}^{3+}$  substitui  $\text{Sn}^{4+}$  no  $\text{SnO}_2$  e outra em que  $\text{Er}^{3+}$  fica segregado na superfície das partículas.

Todas as medidas acima se referem a xerogéis tratados a  $1000^\circ\text{C}$  durante seis horas em ar. Medidas realizadas sem tratamento térmico não demonstraram sinais de emissão, provavelmente devido a presença de grupos  $\text{OH}^{[50]}$ . Medidas de fotoluminescência foram realizadas em filmes finos de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  (4% em mol) tratados a  $600^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ , porém não foram detectados sinais de emissão de luz referentes a transições intraconfiguracionais 4f. Acredita-se que o fato do filme ser muito fino (aproximadamente 210nm para 30 depósitos) não proporcionou a excitação de um número suficiente de íons  $\text{Er}^{3+}$ , de tal forma que não houvesse a coleta de nenhum sinal no detector de germânio.

### **V.1.2 Absorção Óptica**

Nesta seção são mostrados resultados de absorção óptica para a caracterização do material em estudo, desde a sua preparação até na forma de filmes finos. Assim, são analisados espectros de absorção tanto nos reagentes, como nas próprias suspensões coloidais e em filmes finos de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$ .

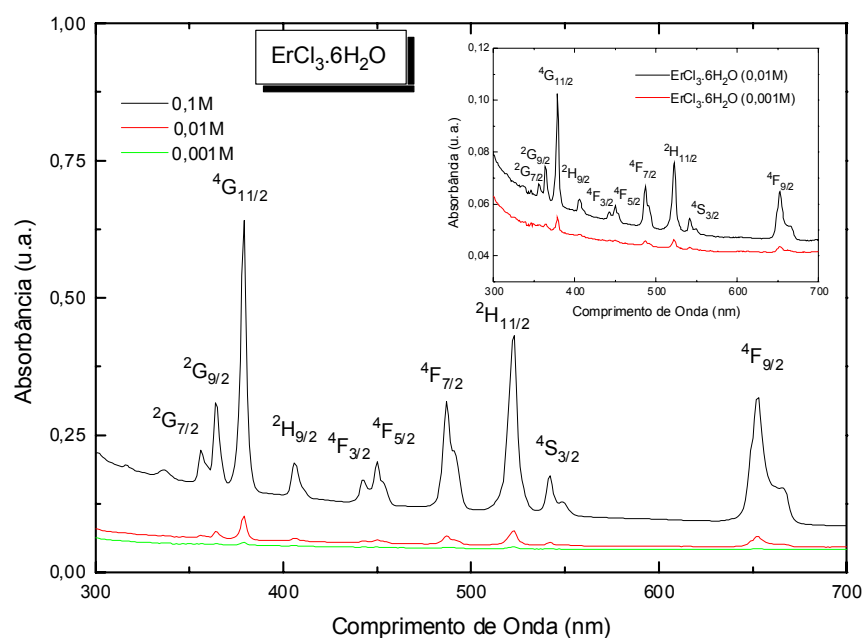
Para o caso de soluções aquosas, é importante mostrar a absorção da água destilada usada para obtenção dessas soluções, o qual pode ser conferido na figura 25 .



**Figura 25-** Espectro de Absorção Óptica de água destilada. É observada a presença de duas fortes transições, uma entre 1800 e 2000nm, e outra entre 1400 e 1600nm. Embora em menor intensidade, observa-se transições em torno de 1000nm.

Observa-se duas fortes bandas, uma que vai desde 1800nm até 2000nm e outra de 1400nm a 1600nm, aproximadamente. Esta última coincide com a transição eletrônica de Er em 1540nm ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ), o que impossibilita sua visualização em suspensões de SnO<sub>2</sub> dopadas com Er. Outra transição, embora em menor intensidade, ocorre próximo a 1000nm. Portanto, a absorção da água nestes comprimentos de onda torna-se um obstáculo para a observação de transições de íons Er<sup>3+</sup> no infravermelho, via medidas de absorção óptica.

A figura 26 mostra a absorção óptica das suspensões feitas a partir dos reagentes utilizados para a dopagem,  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nas seguintes concentrações: 0,1 molar, 0,01 molar e 0,001 molar. Foram identificadas várias transições de íons  $\text{Er}^{3+}$  do nível fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para os estados excitados  $^2\text{G}_{7/2}$ ,  $^2\text{G}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ; lembrando que estes níveis de energia podem ser visualizados na figura 4 no capítulo I. Os resultados encontrados estão em bom acordo com os valores de transições de  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[61]</sup>. Por estar mais concentrada, a solução aquosa 0,1 molar apresenta picos de absorbância melhores definidos e em maior intensidade que as soluções 0,01 e 0,001 molar, já que nestas últimas a quantidade de soluto é menor.

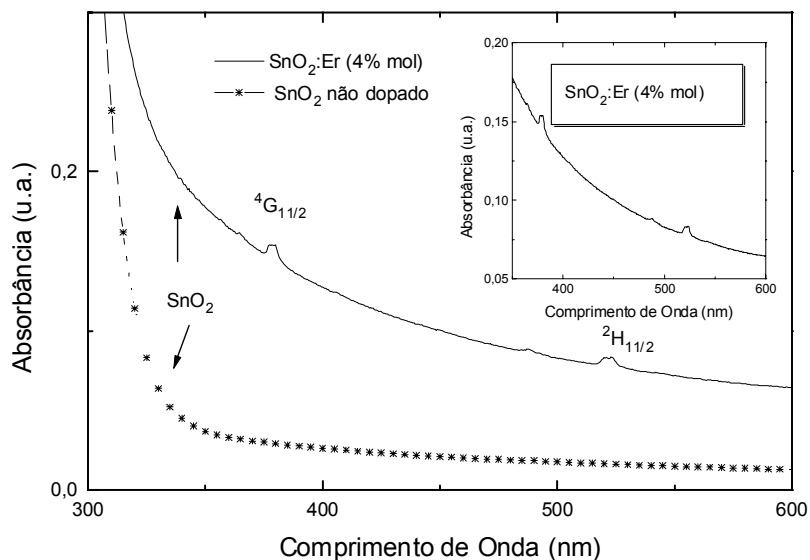


**Figura 26** – Absorção Óptica da solução aquosa  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nas seguintes concentrações: 0,1, 0,01 e 0,001 molar. Transições de absorção do estado fundamental para níveis excitados de  $\text{Er}^{3+}$  estão assinaladas na figura. À medida que a solução se torna mais diluída, os picos de absorção se tornam menos definidos e com menor intensidade. No detalhe, é mostrada uma ampliação das medidas para as concentrações 0,01 e 0,001 molar.



Este estudo, a partir dos reagentes, foi feito para facilitar a compreensão dos resultados obtidos com as suspensões coloidais não dopadas e dopadas com Er.

Na figura 26 se nota que a intensidade dos picos de absorção perdem intensidade à medida que a solução se torna mais diluída, e assim, foi estudada a diferença entre uma suspensão não dopada e outra dopada com Er. É importante ressaltar que foi a partir destas suspensões que se produziu filmes finos e xerogéis. Na figura 27, pode ser visto o espectro de absorção óptica da suspensão SnO<sub>2</sub> não dopada e dopada com 4% em mol de Er. A suspensão não dopada apresenta uma boa transparência e alta absorção verificada próximo a 340nm, coincidente com o “gap” de energia do dióxido de estanho; 3,6eV<sup>[1]</sup>.



**Figura 27** – Absorção Óptica das suspensões SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>:Er (4% mol). Transição entre bandas de valência e de condução é observada em 340nm para a não dopada (linha pontilhada); e transição do nível fundamental do Er<sup>3+</sup> <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> para os estados <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> e <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> (linha cheia). No detalhe, pode ser visto em outra escala o espectro de absorção para a suspensão dopada com 4% em mol.

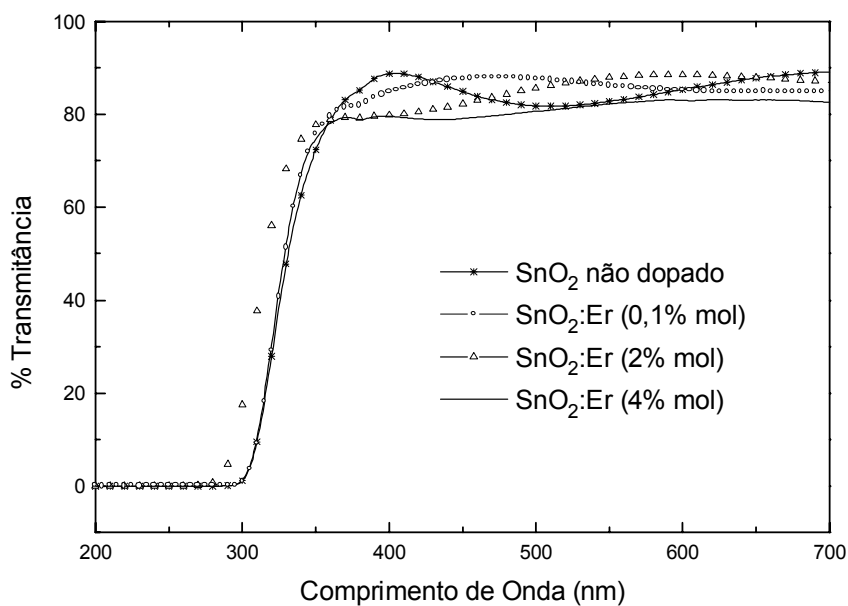
Na curva referente a suspensão dopada com 4% em mol de Er, que está na figura 27, pode-se observar apenas dois picos de absorção coincidentes com os apresentados na figura 26, ou seja, a absorção do nível fundamental do  $\text{Er}^{3+}$  para os níveis  $^4\text{G}_{11/2}$  em 380nm e  $^2\text{H}_{11/2}$  em 525nm. A região ao redor destas transições foi ampliada podendo ser conferida no detalhe da figura 27.

Como mostrado para a solução aquosa de  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a diluição da suspensão  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  durante a diálise fez com que as transições entre os níveis de energia do Er perdessem intensidade, não podendo ser detectadas por esta técnica. Para suspensões dopadas com uma concentração menor que 4% em mol não foi observada nenhuma transição referente ao terra-rara Er.

Pode-se notar ainda que a suspensão dopada possui uma maior absorção que a não dopada, ou seja, menor transmitância. Provavelmente, o tamanho das partículas coloidais deve ser maior quando comparadas a suspensões não dopadas. Além disto, o limite de solubilidade de Er em  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  é entre 0,05 e 0,06% em mol, assim, estas suspensões estão super saturadas, resultando num processo de diálise mais lento e a solução final apresenta um aspecto um pouco turvo. Para concentrações abaixo de 0,5% em mol, a suspensão apresenta transparência semelhante à não dopada.

No caso de filmes finos, medidas de absorção óptica foram feitas em filmes com 30 camadas. Nenhuma transição intraconfiguracional 4f entre o visível (como por exemplo em 380nm visto nas suspensões coloidais  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  4% mol) e o infravermelho, em 1540nm, foi detectada pela técnica de absorção óptica em filmes dopados com Er (de 0,1 a 4% em mol). Isto pode ser explicado devido a espessura do filme, pois por ser muito fina (210nm), uma quantidade muito pequena de átomos do

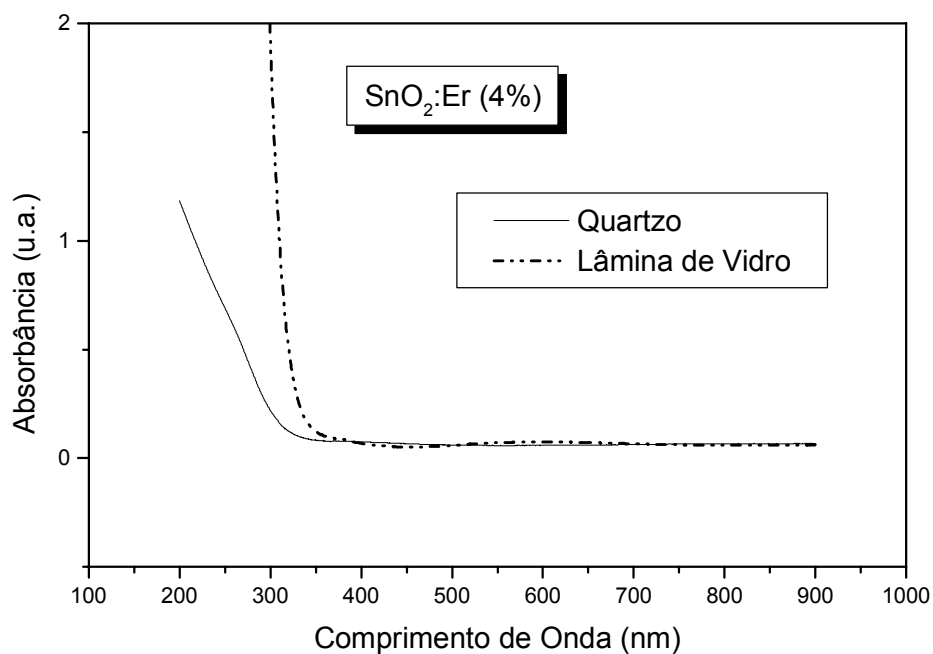
dopante são excitados pelo feixe de luz, o que não é suficiente para ser detectado. Uma alta absorção ocorre próximo a 360nm (observada pelo decaimento da taxa de transmitância), valor este próximo ao “gap” de energia, representando a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (isto pode ser conferido na figura 28). Entre 200 e 700nm, figura 28, foi constatado alta taxa de transmitância (entre 80 e 90%) para todos os filmes finos de SnO<sub>2</sub> não dopados e dopados com 0,1, 2 e 4% em mol, resultados em bom acordo com o reportado na literatura<sup>[1]</sup>.



**Figura 28** - Espectro de transmitância para filmes finos com 30 camadas de SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>:Er (0,1%, 2% e 4% em mol) depositado sobre lâminas de vidro. Transmissão acima de 80% foi observada e absorção entre bandas aproximadamente em 360nm.

Os substratos utilizados para a produção de todos os filmes foram lâminas de vidros. Foi notado que a absorção do próprio substrato se sobrepõe a absorção do filme de SnO<sub>2</sub> na região da transição de “gap”, o que dificulta a separação

de efeitos entre a absorção do filme e do substrato. Assim, foi depositado um filme com 30 depósitos sobre substrato de quartzo, o qual não interfere nesta região. A figura 29 mostra o espectro de absorção em um filme de SnO<sub>2</sub>:Er (4% em mol) sobre substrato de quartzo e lâmina de vidro.

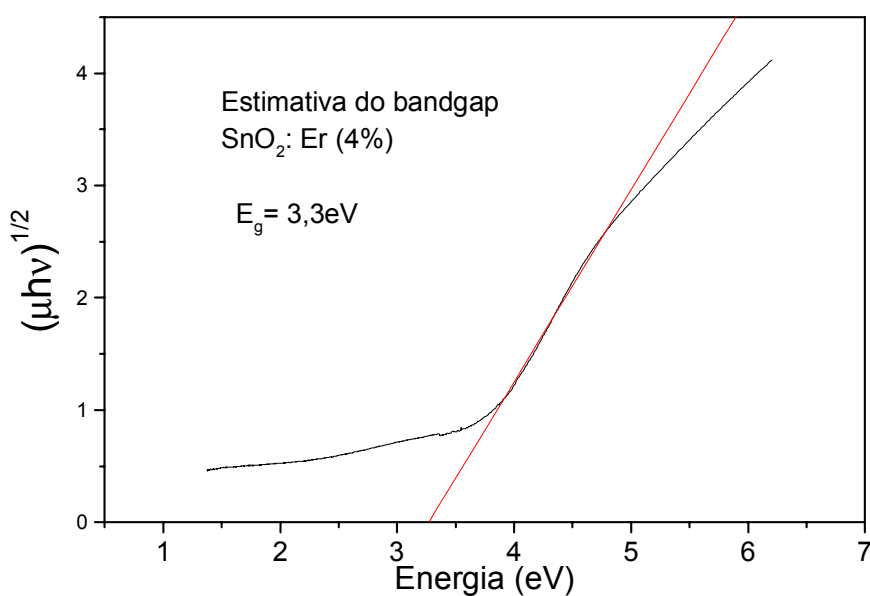


**Figura 29-** Absorção óptica de um filme de SnO<sub>2</sub>:Er (4% em mol) em substrato de quartzo e lâmina de vidro. A transição de “gap” de filmes SnO<sub>2</sub> é “mascarada” pela absorção do substrato (linha pontilhada). Substratos de quartzo não possuem absorção na região de transição de “gap” de SnO<sub>2</sub> (linha cheia).

O espectro referente ao filme depositado em lâmina de vidro, apresenta uma forte influência do próprio vidro, começando a absorver em torno de 360nm. Desta forma, apresenta um espectro mascarado pela absorção do vidro, ao passo

que o filme depositado sobre quartzo começa a absorver aproximadamente em 320nm. Assim, por não absorver radiação em um comprimento de onda próximo ao “bandgap” do SnO<sub>2</sub>, o substrato de quartzo é mais adequado para análises ópticas.

Como demonstrado na seção III.1.2, uma estimativa do “bandgap” pode ser feita da seguinte forma: extrapolando a porção linear da curva  $(\mu\text{hv})^{2/y} \times \text{hv}$  para ordenada zero, temos que a energia proibida  $E_g$  é igual a  $h\nu$ . Neste material, conforme citado na literatura<sup>[16]</sup>,  $y$  assume o valor 4, ou seja, transição indireta entre bandas de valência e condução. Um gráfico de  $(\mu\text{hv})^{1/2} \times \text{hv}$ , feito a partir de dados experimentais de absorção óptica em filme depositado sobre substrato de quartzo, pode ser visto na figura 30.



**Figura 30** – Estimativa do “bandgap” para filmes de SnO<sub>2</sub>:Er (4% em mol) depositado sobre quartzo. Neste caso, SnO<sub>2</sub>:Er (4% em mol) apresenta um “bandgap” de 3,3eV para transições indiretas.

Conforme visto pela figura 30, o valor do “bandgap” obtido para o filme de SnO<sub>2</sub> dopado com 4% em mol de Er é de aproximadamente 3,3eV, valor este próximo aos encontrados na literatura<sup>[1]</sup>. Outra vantagem em se utilizar substratos de quartzo é a possibilidade de se fazer tratamentos térmicos a temperaturas superiores ao vidro comum, já que este último pode quebrar em temperaturas acima de 600°C, enquanto que o quartzo chegou a ser usado em tratamentos térmicos na temperatura de 850°C neste trabalho, com o intuito de ser utilizado em medidas de luminescência de filmes finos.

## **V.2 Propriedades Estruturais**

Para a caracterização estrutural de filmes finos de dióxido de estanho dopados com érbio foram utilizadas técnicas de reflexão especular de raios X e difração de raios X, esta última utilizada tanto em filmes como em xerogéis.

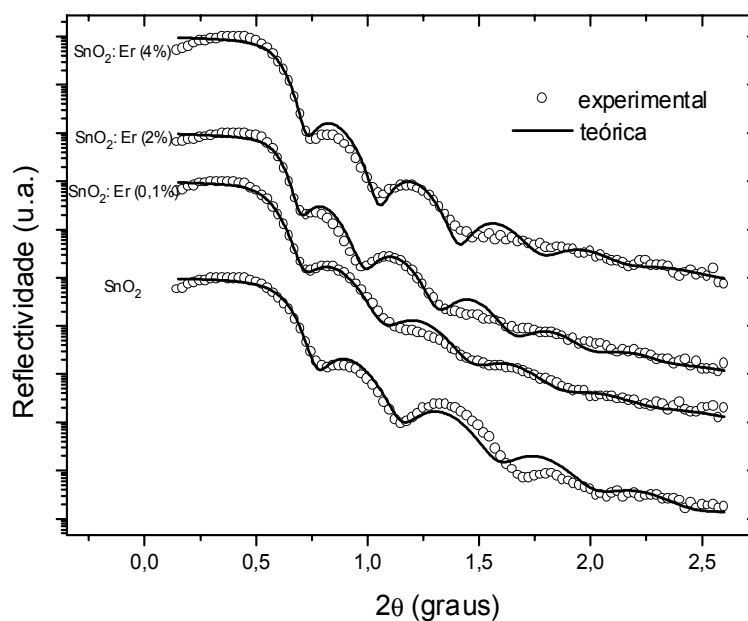
### **V.2.1 Análises por Reflexão Especular de Raios X**

Conforme explicado no capítulo III, medidas de reflexão especular de raios X fornecem uma estimativa da espessura, rugosidade e densidade das camadas delgadas, através do ajuste entre curvas experimentais e teóricas. Este ajuste foi feito

pelo programa Refsimul desenvolvido pela Siemens, usando o formalismo proposto por Nèvot e Croce<sup>[70]</sup>.

À princípio, foi considerado para o ajuste uma única camada por filme. Porém, não foi possível a reprodução fiel das curvas experimentais principalmente em regiões de ângulos maiores. Assim, para um bom ajuste entre as curvas foi suposto a existência de uma camada superficial muito fina, com uma espessura independente da velocidade de emersão e densidade muito menor que a camada interna. Desta forma, foi utilizado para o ajuste duas camadas, sendo que a camada 1 representa a interface ar/filme e a camada 2 a interface filme/substrato. É importante ressaltar que os valores obtidos para a camada 1 são hipotéticos, não representando a realidade. Este procedimento já foi utilizado em trabalhos anteriores<sup>[76]</sup>. O processo de simulação consiste simplesmente em se entrar com valores da espessura, rugosidade e densidade das camadas delgadas até que se obtenha o melhor ajuste possível. Os dados referentes ao vidro também são importantes para o ajuste, sendo que são mantidos fixos para todas os filmes, sendo 1,5nm para a rugosidade e  $2,23\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para a densidade.

A figura 31 mostra curvas de reflectividade e ajustes teóricos para filmes finos de  $\text{SnO}_2$  não dopados e dopados com 0,1, 2 e 4% em mol de Er. Os dados experimentais referem-se a filmes finos com três depósitos.



**Figura 31** - Simulação das curvas de reflexão especular de raios X. Através do ajuste entre curvas experimentais e teóricas pelo programa Refsimul foram determinados os valores da espessura, rugosidade e densidade das camadas delgadas.

Através do ajuste mostrado na figura 31 foram determinados valores de espessura, densidade e rugosidade, o que pode ser visto na tabela I.

**Tabela I** – Valores de espessura, rugosidade e densidade das camadas delgadas de SnO<sub>2</sub>. A camada 1 associa-se a interface ar/filme, e foi utilizada para facilitar o ajuste das curvas. Seus valores são hipotéticos. A camada 2 é a interface filme/substrato.

Amostras	Espessura (nm)		Rugosidade (nm)		Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	
	Cam1	Cam2	Cam1	Cam2	Cam1	Cam2
SnO <sub>2</sub> não dopado	0,81	17,58	0,06	1,39	1,33	4,74
SnO <sub>2</sub> :Er (0,1% mol)	1,14	18,64	-	1,56	1,33	3,96
SnO <sub>2</sub> :Er (2% mol)	1,26	21,5	0,28	1,80	1,43	4,39
SnO <sub>2</sub> :Er (4% mol)	1,14	18,19	-	1,44	1,30	3,96



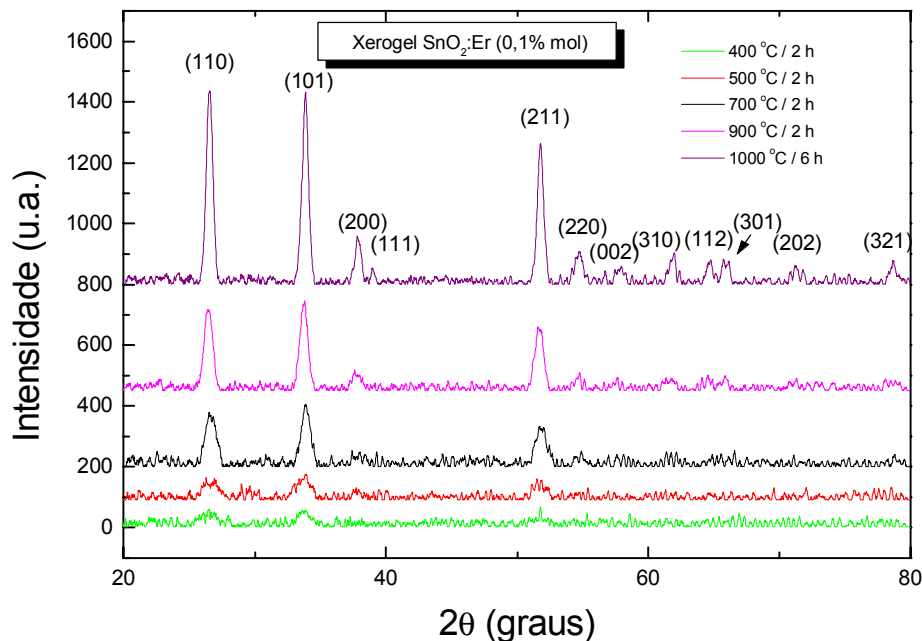
Conforme já mencionado, os filmes possuem três camadas depositadas, e a análise destes resultados mostra que através deste método de deposição são obtidos filmes ultrafinos, com uma espessura média em torno de 6,3nm por camada. A rugosidade média entre a interface do filme com o substrato, é de aproximadamente 1,55nm. Já uma densidade média de  $4,26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , valor este bem menor que a densidade encontrada do material monocristalino  $\text{SnO}_2$  ( $7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )<sup>[5]</sup>, indica uma grande quantidade de poros nos filmes. Estes valores de densidade obtidos refletem uma porosidade média de 39% para os filmes.

As propriedades estruturais de filmes finos são fortemente influenciadas pelos processos de deposição. Estudos indicam que deposição por outras técnicas como “spray-coating”, propiciam aos filmes uma menor porosidade da superfície e, conseqüentemente uma maior mobilidade eletrônica, devido a presença de grandes aglomerados de cristalitos<sup>[77]</sup>. Pela técnica “dip-coating”, os filmes são caracterizados por pequenos cristalitos, com tamanho médio entre 3 e 10nm<sup>[10]</sup>, e estrutura porosa, o que leva a uma menor mobilidade eletrônica e, conseqüentemente maior resistividade. Conforme será visto na próxima seção, cálculos feitos em filmes de  $\text{SnO}_2\text{:Er}$  indicam um tamanho de cristalito de 4nm, em acordo com resultados obtidos para filmes  $\text{SnO}_2$  via sol-gel “dip-coating”<sup>[10]</sup>.

## V.2.2 Análises por Difração de Raios X

Nesta seção são apresentados resultados de difração de raios X referentes a xerogéis e filmes finos. É apresentado um estudo sobre a temperatura de tratamento das amostras, com o intuito de melhorar a cristalinidade do material. Primeiramente, serão mostrados resultados referentes a xerogéis (figuras 32 e 34) e depois a filmes finos (figura 35).

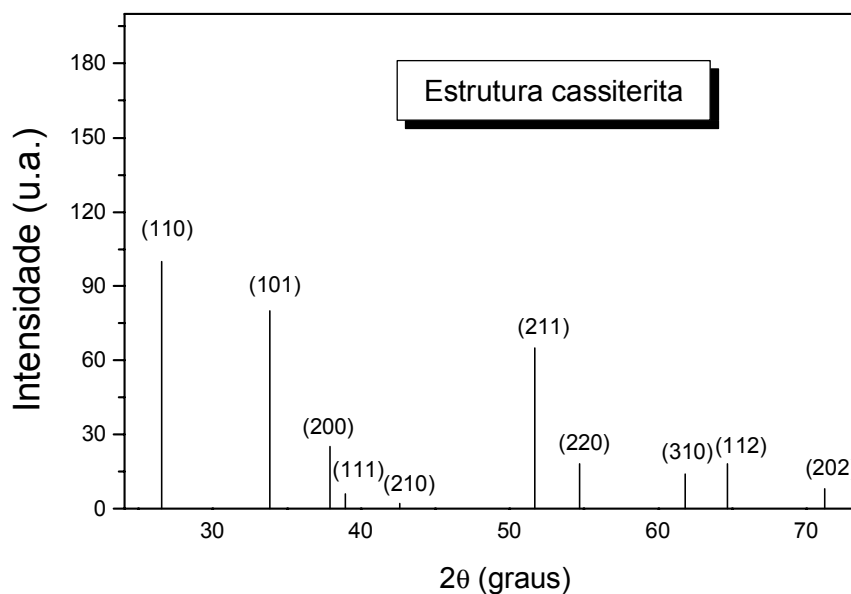
A figura 32 mostra medidas de difração de raios X para xerogéis de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  (0,1% mol) variando a temperatura de tratamento de 100 a 1000°C. É claramente visto que quanto maior a temperatura de tratamento térmico, menor é a largura e mais intensos, ou seja, mais definidos são os picos de difração; e conseqüentemente, maior é a cristalinidade do material. Todas as amostras ficaram durante duas horas em suas respectivas temperaturas de tratamento, com exceção daquela tratada a 1000°C, que ficou durante 6 horas. Com tratamentos entre 100 e 300°C, não foi possível identificar claramente os picos de difração, e somente a partir de 400°C é que a medida permitiu vê-los com maior definição, ou seja, esta é a temperatura em que a cristalização começa a ocorrer.



**Figura 32** – Difração de Raios X para o xerogel de  $\text{SnO}_2$  dopado com 0,1% de Er sob diversas temperaturas de tratamentos. Índices de Miller entre parênteses. Conforme se aumenta a temperatura de tratamento, picos de difração se tornam mais nítidos, intensos e estreitos.

É importante ressaltar que os resultados mostrados na figura 32 são obtidos fazendo-se um tratamento dos dados, eliminando a parte amorfa do porta-amostras de vidro, e eliminando a linha  $K\alpha_2$  da fonte de Cu, os quais aumentam o tamanho dos picos. Estão sendo apresentadas apenas as medidas a partir de  $400^\circ\text{C}$  que é a temperatura em que é possível começar a ver a estrutura cassiterita nas amostras. Tratamentos em temperaturas até  $300^\circ\text{C}$  mostram apenas ruídos após a realização de tratamentos de dados comentada acima, e por isso não são mostrados.

Comparando com o padrão da estrutura cassiterita<sup>[78]</sup>, figura 33, se percebe que os resultados apresentam uma boa concordância, como é visto na tabela II, onde desvios percentuais entre valores experimentais e teóricos são menores que 1%. A tabela II mostra os espaçamentos interplanares (d) e respectivos índices de Miller referentes a estrutura cassiterita, e os valores obtidos em nossos experimentos. Os valores mostrados são referentes aos dados da figura 32, mas pode ser aplicado a todas nossas amostras, já que todas possuem comportamento similar, com picos de difração nas mesmas regiões. No caso de temperaturas de tratamentos inferiores, picos menos intensos em regiões de ângulos de difração maiores não são visíveis.



**Figura 33** – Picos para a estrutura cassiterita obtidos por meio de difração de raios X. Ref. 78

**Tabela II** – Comparação entre resultados experimentais e teóricos referentes a estrutura cassiterita do xerogel de SnO<sub>2</sub> dopado com 0,1% em mol de Er (picos da figura 32).

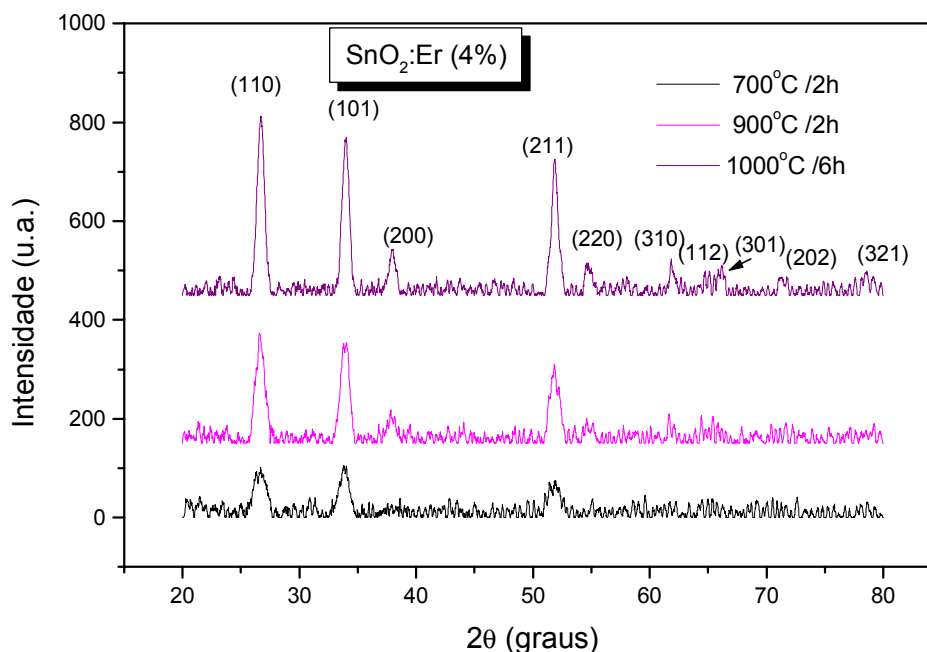
$d_{\text{teor}}^{[78]}$ (Å).	Índices de Miller (hkl)	$d_{\text{exp.}}$ (Å)
3,35	110	3,35
2,64	101	2,63
2,36	200	2,36
2,31	111	2,31
1,77	211	1,75
1,67	220	1,67
1,59	002	1,59
1,49	310	1,48
1,44	112	1,43
1,42	301	1,41
1,32	202	1,31
1,21	321	1,21

Analisando os picos de difração mostrados na figura 32 de acordo com o método descrito na seção III.2.1, foi calculado o tamanho médio dos cristalitos (partículas) presentes nos xerogéis, o que é mostrado na tabela III. Foram consideradas as direções (110) e (101), as quais apresentam uma maior intensidade de DRX em dióxido de estanho, sendo a (110) a mais dominante<sup>[6]</sup>.

**Tabela III** - Tamanho médio dos cristalitos calculados para xerogéis dopados com 0,1% em mol de Er. À medida que se aumenta a temperatura de tratamento, as partículas crescem em tamanho.

<b>Temp.</b>	<b>Tamanho (110) (nm)</b>	<b>Tamanho (101) (nm)</b>
<b>400°C</b>	7,3	7,2
<b>500°C</b>	6,2	6,5
<b>700°C</b>	8,4	10,7
<b>900°C</b>	10	12,6
<b>1000°C</b>	13,2	16

O aumento no tamanho da partícula de 7,3 para 13,2nm (80% do seu tamanho inicial) na direção (110) e 122% para a direção (101) representa um aumento na cristalinidade total. A mesma medida foi feita para um xerogel dopado com 4% em mol de Er entre 700 e 1000°C, figura 34 .



**Figura 34** – Difração de raios X em SnO<sub>2</sub>:Er (4% mol). Temperatura de tratamento maior promove aumento no tamanho das partículas e aumento na cristalinidade do material.

A tabela IV mostra o tamanho das partículas obtidas para xerogéis de SnO<sub>2</sub>:Er (4% em mol). Nota-se um tamanho menor de partícula que as obtidas para xerogéis dopados com 0,1% em mol de Er. Na direção (110) obteve-se um tamanho médio de partícula na direção (110) de 10,7; aproximadamente 20% menor que na dopada com 0,1%. Esta diferença chega a 30% na direção (101). Isto pode estar relacionado a ação do dopante nos xerogéis. Fazendo analogia com xerogéis dopados com Eu<sup>3+</sup> [79], através de medidas de difração de raios X, se observou que com o aumento da concentração de dopantes, a cristalinidade total diminui, devido a diminuição do tamanho do grão. Foi observado que em amostras dopadas com Eu<sup>3+</sup>, uma concentração maior de dopante leva a um tamanho de partícula menor [79]. Desta

forma, para os xerogéis de SnO<sub>2</sub>:Er apresentados nesta seção, o dopante controla o crescimento do tamanho do grão, similar ao observado na literatura para SnO<sub>2</sub>:Eu<sup>[79]</sup>.

**Tabela IV** – Tamanho médio dos cristalitos calculados para xerogéis dopados com 4% em mol de Er. À medida que se aumenta a temperatura de tratamento, as partículas crescem em tamanho, dando um caráter mais cristalino à amostra.

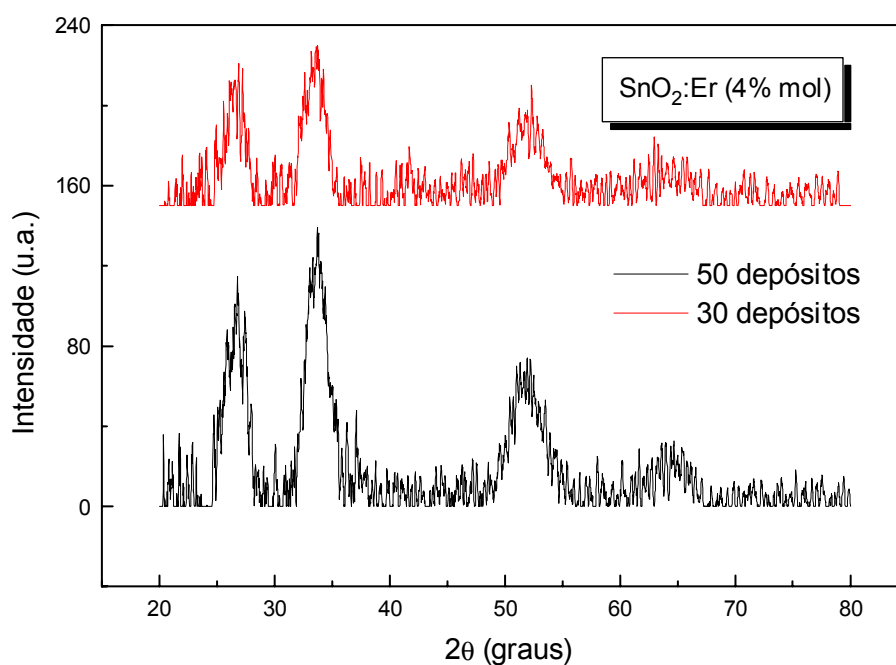
Temp.	Tamanho (110) (nm)	Tamanho (101) (nm)
700°C	6,2	8,7
900°C	8,7	9,2
1000°C	10,7	11,2

Além disso, analisando estes espectros, se percebe que conforme se aumenta a temperatura, além da melhora na cristalinidade, que pode ser observada através do aumento da intensidade e diminuição da largura dos picos, há uma mudança na direção preferencial de crescimento de (101) para (110). Por exemplo, na figura 34, a 700°C, o pico (101) é mais intenso, a seguir, a 900°C, o (110) passa a ser mais dominante, e a 1000°C isto se torna mais perceptível ainda. Tal resultado está em acordo com a literatura, já que em amostras policristalinas, a superfície (110) é a face cristalina predominante, sendo considerada a superfície quase perfeita e mais estável<sup>[6]</sup>.

Espectros de difração de raios X em filmes finos de SnO<sub>2</sub>, mostram que o material também possui estrutura cassiterita. Devido a temperatura inferior de tratamento térmico a que foram submetidos, 550°C, os filmes apresentam-se com menor cristalinidade que as medidas realizadas no xerogel. A figura 35 mostra um



difratograma para um filme de SnO<sub>2</sub>:Er (2% em mol) com 50 e 30 depósitos. Podemos ver que para a amostra mais espessa (50 depósitos), o padrão referente a cassiterita é mais nítido, apresentando picos mais estreitos e mais intensos, dando um comportamento de maior cristalinidade, resultados estes similares aos obtidos na literatura<sup>[1,80]</sup>. Tal medida em filmes finos foi feita usando um ângulo rasante fixo de 1,5°.



**Figura 35** – Difração de Raios X em filmes finos de SnO<sub>2</sub>:Er (4% em mol) com 50 e 30 depósitos. Maior cristalinidade é observada para o filme com 50 depósitos.

A direção preferencial é a (101), por isso o pico referente a direção (101) é maior que na direção (110) em filmes finos, o que provavelmente está relacionado à temperatura de tratamento térmico, 550°C. Foi calculado o tamanho das partículas nestas duas direções. Filmes com 50 camadas apresentam um tamanho médio

de partícula de 4,9nm (110) e 3,9 (101), enquanto que filmes com 30 camadas obteve-se 3,9 e 3,5 nas direções (110) e (101), respectivamente. O aumento na quantidade de camadas depositadas implica num aumento da espessura do filme. Segundo trabalhos anteriores, através de medidas da espessura por REX e microscopia eletrônica de varredura, o procedimento utilizado para a deposição de camadas leva a uma dependência quase linear entre número de depósitos e espessura<sup>[16,80]</sup>.

Em espectros de DRX, a largura dos picos de difração sofre influência da espessura do material, pois quando a espessura do material aumenta, a largura das curvas diminui<sup>[67]</sup>. Neste trabalho, como observado na figura 35, enquanto a espessura do filme aumenta, os picos referentes ao SnO<sub>2</sub> tornam-se mais definidos. Isto significa que filmes mais espessos tem melhor cristalinidade e maior tamanho de partícula. É esperado que durante a secagem devido a evaporação do solvente e reações de hidrólise e condensação, são formados poros nos filmes<sup>[80]</sup>. Contudo, acredita-se que parte dos poros da primeira camada são ocupados quando a segunda camada é depositada. Este preenchimento de poros e repetidas calcinações a 400°C, parecem contribuir para o aumento da dependência do tamanho da partícula sobre a espessura do filme, isto é, número de camadas aplicadas<sup>[80]</sup>.

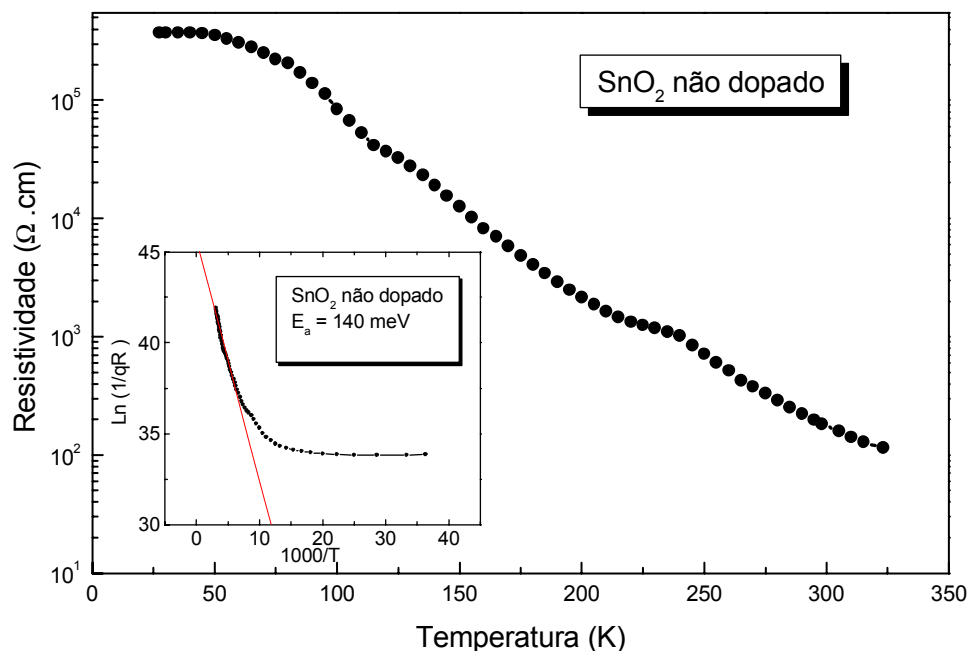
### **V.3 Propriedades Elétricas**

Experimentos de resistência e corrente-voltagem em função da temperatura, além de excitação e decaimento da condutividade fotoexcitada

contribuíram para o estudo das propriedades elétricas de filmes finos de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Er.

### V.3.1 Análises de Resistividade em Função da Temperatura

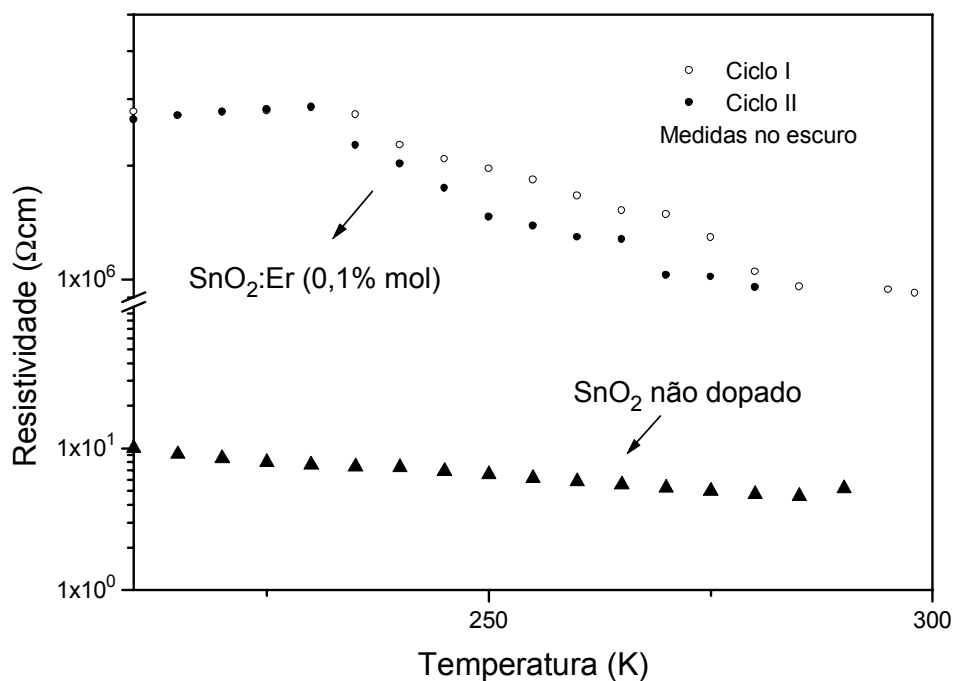
A figura 36 dá informações do comportamento elétrico de filmes de SnO<sub>2</sub> não dopados. A amostra foi tratada em ar a 550°C e a medida foi feita no escuro. No detalhe foi feito um gráfico de Arrhenius, o qual dá uma energia de ativação de aproximadamente 140meV para o nível mais profundo, que está em acordo com o nível de vacâncias de oxigênio<sup>[81]</sup>.



**Figura 36** – Resistividade em função da temperatura feito no escuro para um filme de SnO<sub>2</sub> não dopado. No detalhe, gráfico de Arrhenius dá uma energia de ativação de 140meV, a qual atribui-se a nível de vacâncias de oxigênio.

A figura 37 trata-se de uma comparação de medidas de  $R \times T$  para um filme de  $\text{SnO}_2$  não dopado e outro dopado com 0,1% em mol de Er. É importante ressaltar que o intervalo de temperatura varrido, de 210K a 300K, é devido ao fato da resistência da amostra ser muito alta para temperaturas inferiores a 210K, de modo que as limitações instrumentais impossibilitaram uma leitura confiável dos dados. Em alguns casos ocorre a saturação da medida de resistência para temperaturas abaixo de 210K, o que pode ser devido a alguma metaestabilidade no filme. A medida do filme com 0,1% de Er foi feita duas vezes, círculos abertos representam o ciclo I e fechados o ciclo II.

Impurezas terras-raras agem como aceitadores para  $\text{SnO}_2$ , que normalmente é um semicondutor tipo-n. A figura 37 mostra uma diminuição na condutividade, ou seja, uma maior resistência para a amostra dopada. Portanto há uma diminuição na concentração de elétrons na banda de condução, devido a compensação de carga, além disso os elétrons podem estar em armadilhas devido a presença de um complexo de  $\text{Sn}^{4+}$  intersticial juntamente com íons de oxigênio, dando um comportamento isolante para a amostra<sup>[54]</sup>. Resultados similares obtidos com  $\text{Eu}^{3+}$  mostram que o aumento da incorporação de  $\text{Eu}^{3+}$  na rede de  $\text{SnO}_2$  é responsável pelo aumento da resistividade da amostra<sup>[41]</sup>, indicando que  $\text{Eu}^{3+}$  funciona como uma impureza aceitadora para  $\text{SnO}_2$  tipo-n. O efeito do vácuo pode ser visto nesta medida, pois no ciclo II o valor da resistência é menor que o ciclo I; principalmente à temperatura ambiente. Como a amostra ficou em vácuo mais de 24 horas entre o ciclo I e II, provavelmente houve uma “limpeza”, remoção de oxigênio da superfície e contorno de grão, o que levou a uma queda na resistividade da amostra, já que a deficiência de oxigênio propicia aumento na condutividade elétrica de filmes finos de  $\text{SnO}_2$ <sup>[2]</sup>.

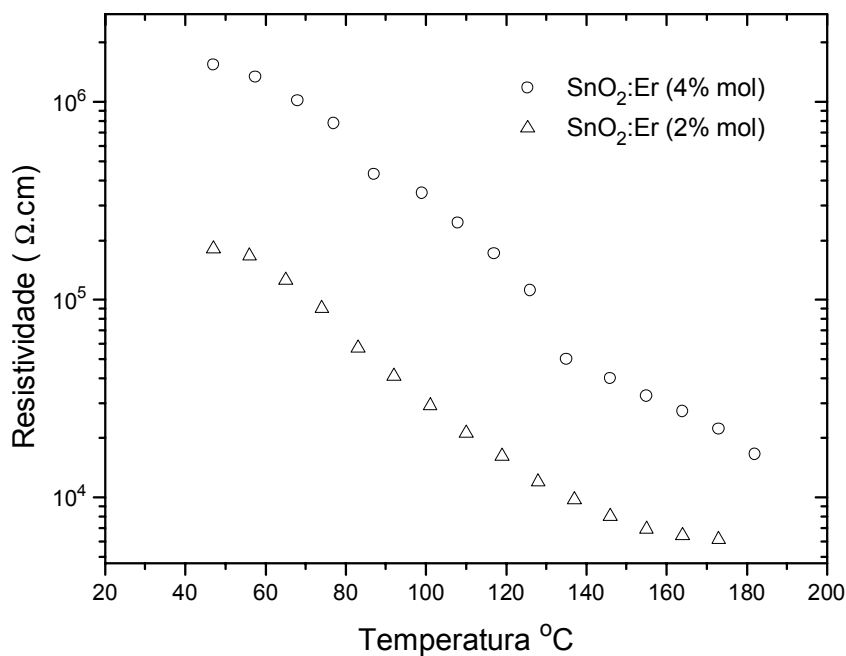


**Figura 37** – Resistividade em função da temperatura para um filme não dopado e dopado com 0,1% de Er. Triângulos representam SnO<sub>2</sub> não dopado e círculos SnO<sub>2</sub>:Er (0,1% mol), sendo abertos correspondente ao ciclo I e fechados ao ciclo II (após 24h sob vácuo).

Foi também obtida resistividade de filmes dopados com 4% de Er a temperatura ambiente, com valores típicos de aproximadamente  $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , seis ordens de grandeza maior que um valor típico para um filme não dopado,  $5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Esta é uma evidência que a dopagem está tornando a amostra mais resistiva, assim como mostrado por Matsuoka et al.<sup>[41]</sup> para pós dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ .

Estamos em busca de um modelo que explique os mecanismos de condução de nossas amostras. Os filmes apresentam uma resistividade muito alta, comportando-se praticamente como isolantes. Pode estar ocorrendo em sua estrutura policristalina várias configurações, como a ação aceitadora de Er que aprisiona elétrons, com a possibilidade de  $\text{Er}^{3+}$  substituir  $\text{Sn}^{4+}$ , ou ainda a formação de complexos de  $\text{Sn}^{4+}$  com íons de oxigênio como vizinhos próximos, os quais aprisionam elétrons aumentando a resistividade, e ainda Er segregados no contorno de grão. Este valor de resistividade em amostras dopadas com Er é comparável a resultados obtidos com a dopagem com Eu, uma vez que resultados referentes a incorporação de Er em filmes de dióxido de estanho ainda não se encontram na literatura. Cerâmicas de  $\text{SnO}_2$ :Eu tem uma resistividade da mesma ordem de grandeza, saturando-se em  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  quando o limite de solubilidade (0,06% em mol) é excedido<sup>[41]</sup>. Acreditamos que uma resistividade menor possa ser encontrada para uma concentração de até 0,06% em mol de Er.

O comportamento elétrico também foi investigado para regiões de temperatura acima da ambiente. Na figura 38 são mostrados resultados obtidos entre 30 e 180°C, onde se percebe um comportamento típico de semicondutores, ou seja, a medida que se aumenta a temperatura, a resistência da amostra diminui. Novamente, amostras dopadas com uma concentração maior de Er, no caso 4% em mol, apresentam resistividade maior que dopadas com 2% em mol.



**Figura 38** – Resistividade em função da temperatura para SnO<sub>2</sub>:Er (4% em mol - círculos) e (2% em mol – triângulos). Aumento na concentração de Er contribui para o aumento na resistividade.

O limite de solubilidade foi muito excedido nestes filmes, e este aumento de resistividade verificado na amostra com 4% em mol de Er não pode ser atribuído somente à ação aceitadora de Er<sup>3+</sup>. Acreditamos na possibilidade do excesso de íons de Er formar aglomerados, ou mesmo numa alta segregação para a região do contorno de grão. Em ambos os casos ocorre diminuição na mobilidade dos elétrons, aumentando a resistividade do filme.

Neste intervalo de temperatura, é possível estudar os mecanismos de condução dominantes neste filmes dopados com Er, e assim recorreu-se a medidas de corrente-voltagem sob influência da temperatura, entre 30 e 200°C. A seção V.3.2

abaixo mostra estas medidas nas quais ocorrem desvios da lei de Ohm. Desta forma, pôde-se avaliar mecanismos de condução pelo contorno de grão, e estimar a altura da barreira de potencial através de relações que representam processos de emissão termoiônica dos portadores de carga sobre esta barreira. Através destes experimentos de caracterização elétrica, acreditamos que a introdução de terras-raras triplamente ionizados contribuem para a diminuição da condutividade dos filmes.

### **V.3.2 Modelo de Condução Intergranular**

Nos últimos anos, muitos esforços tem sido feitos para se entender as propriedades elétricas de materiais nanoestruturados. A condução elétrica nestes materiais deve estar ligada às características estruturais. Neste trabalho foi estudado o modelo de condução intergranular Schottky e o modelo de Poole-Frenkel nos filmes de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$ , baseando-se em trabalhos anteriores feitos também em filmes de  $\text{SnO}_2$  via sol-gel “dip-coating”, porém com outros dopantes, como Sb e Nb<sup>[74]</sup>. Além disso, estudos<sup>[82]</sup> em filmes nanoestruturados de outros materiais, com tamanho de grão similar ao dos filmes aqui investigados, afirmam que o mecanismo de espalhamento no contorno de grão é dominante, onde defeitos na região de contorno de grão e o próprio tamanho do grão contribuem para a variação da condutividade elétrica.

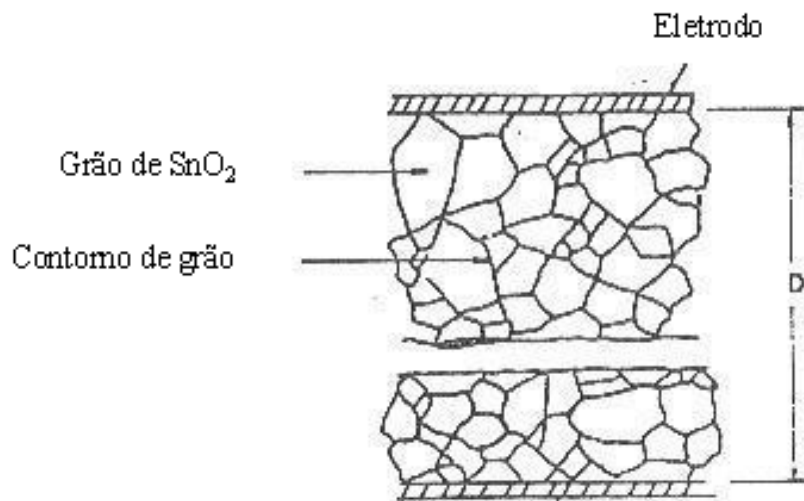
Entretanto, a física em materiais nanoestruturados é recente, e carece de muita explicação ainda, de forma que novos modelos de condução podem surgir<sup>[83,84]</sup>, contribuindo para a compreensão do transporte elétrico em nanoestruturas.



Em trabalhos futuros, estas novas propostas deverão ser levadas em conta para um modelamento do transporte elétrico.

Conforme já dito, através de curvas de corrente-voltagem em diferentes temperaturas foi feito um modelamento de condução intergranular em filmes finos de  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  obtidos via sol-gel “dip-coating”. Foram utilizados eletrodos de duas camadas de In paralelas, como mostrado na figura 21. A utilização deste tipo de contato não separa efeitos da resistência no contorno de grão, e do próprio grão. Assim, na resistência lida, estão embutidos a resistência interna dos grãos e do contorno de grão, e ainda a resistência entre a interface do filme e do contato.

A formação de uma barreira de potencial entre grãos pode ser responsável pelas características não-ôhmicas de um dado material. Nos experimentos realizados, foram observadas características não lineares nas curvas  $I \times V$ . A figura 39 mostra um diagrama esquemático da microestrutura granular de  $\text{SnO}_2$ .



**Figura 39** - Ilustração da microestrutura característica com grãos de  $\text{SnO}_2$ . Estão representados os grãos, contornos de grãos e espaçamento entre contatos. A corrente elétrica flui entre os eletrodos, com fluxo dificultado pelas barreiras formadas pelos grãos. Adaptado da ref. 85.

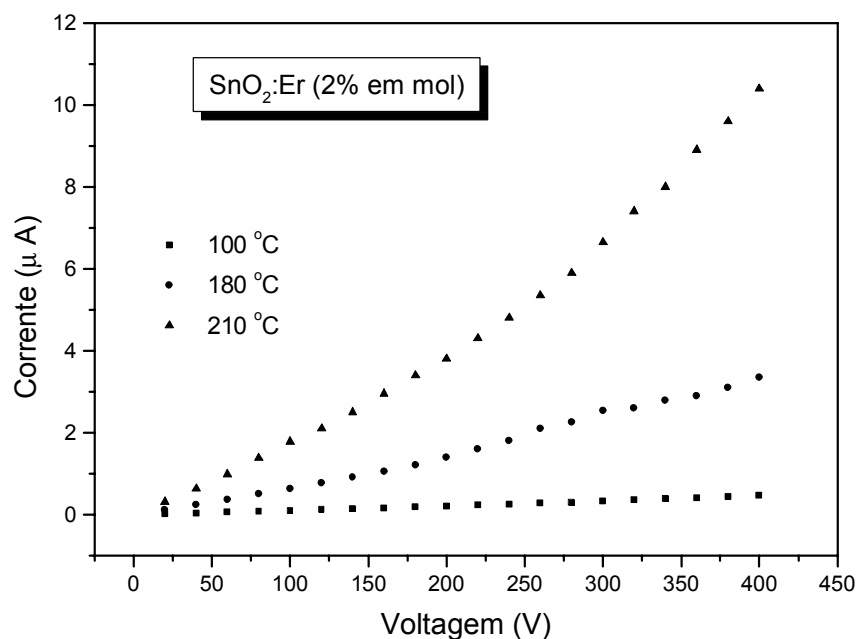
Nota-se que o material é composto por grãos rodeados de regiões conhecidas por contorno de grãos, onde ocorre a adsorção de oxigênio. Estes átomos de oxigênio adsorvidos aumentam a largura da região de depleção no contorno de grão, e influi muito na condutividade deste material. A corrente flui através dos eletrodos indicados na figura.

Na figura 40 é mostrado o comportamento das curvas de corrente (I) em função da voltagem (V) à 100°C, 180°C e 210°C. De forma qualitativa, a dependência da curva corrente-voltagem passa a ser não linear com o aumento da temperatura. Esta não-linearidade pode ser devido as barreiras elétricas formadas nos contornos de grãos do material. A ação de um campo elétrico interno produz a queda de tensão no sentido do grão para o contorno de grão, dificultando a passagem de elétrons entre grãos vizinhos. Além disso, a segregação de Er no contorno de grão, devido ao limite de solubilidade ter sido excedido para esta concentração (2% em mol), pode estar prejudicando a mobilidade do filme.

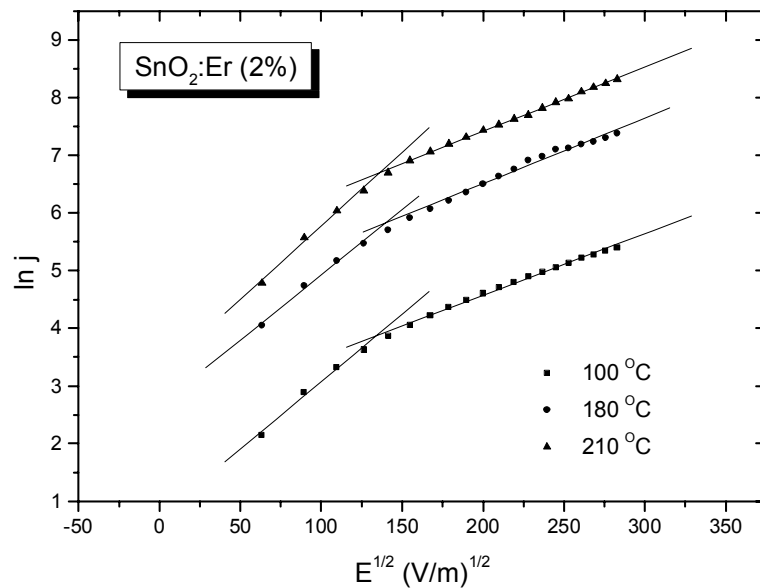
Através dos dados experimentais das curvas de corrente em função do potencial aplicado, pode-se avaliar e graficar o logaritmo da densidade de corrente ( $\ln j$ ) em função da raiz quadrada do campo aplicado para o filme SnO<sub>2</sub>:Er (2% em mol). As curvas apresentam duas porções lineares, uma para baixos campos e outra para altos campos elétricos, o que está mostrado na figura 41. De forma análoga ao encontrado na literatura<sup>[72,73]</sup>, o comportamento para regiões de baixo campo é atribuído à emissão Schottky, e de alto campo ao modelo Poole-Frenkel. Conforme discutido na seção III.3.1, da reta obtida para regiões de baixo campo, foi obtido o valor de  $\beta_s$  através da inclinação da reta, que é igual a  $\beta_s/kT$ . Pelo valor encontrado com a interceptação

desta reta com o eixo  $\ln j$ , conseguimos obter o valor da altura da barreira de potencial, uma vez que conhecemos todos os termos da equação 25. Desta forma, foi possível determinar  $\phi$  e  $\beta$  para o mecanismo Schottky de emissão termoiônica.

Olhando agora para regiões de alto campo elétrico, novamente através da inclinação da reta resultante ( $\ln j \times E^{1/2}$ ), que é igual a  $e\beta_{PF}/KT$ , determinou-se os valores de  $\beta_{PF}$ .



**Figura 40** – Curvas de corrente em função da voltagem para filme de SnO<sub>2</sub>:Er (2% em mol) para diferentes temperaturas (100°C, 180°C e 210°C). Observa-se um comportamento não linear nas curvas que pode ser atribuído a barreiras de potencial nos contornos de grãos.



**Figura 41** – Logaritmo da densidade de corrente em função da raiz quadrada do campo a 100, 180 e 210°C. Em regiões de baixo campo o efeito Schottky domina, enquanto que em altos campos é predominante o efeito Poole-Frenkel.

Através da tabela V, pode ser visto os valores de  $\phi$  e  $\beta_S$  para regiões de baixa tensão e  $\beta_{PF}$  para altas tensões.

**Tabela V** – Valores de  $\phi$ ,  $\beta_S$  e  $\beta_{PF}$  obtidos por meio das tangentes das curvas  $\ln j \times E^{1/2}$ .

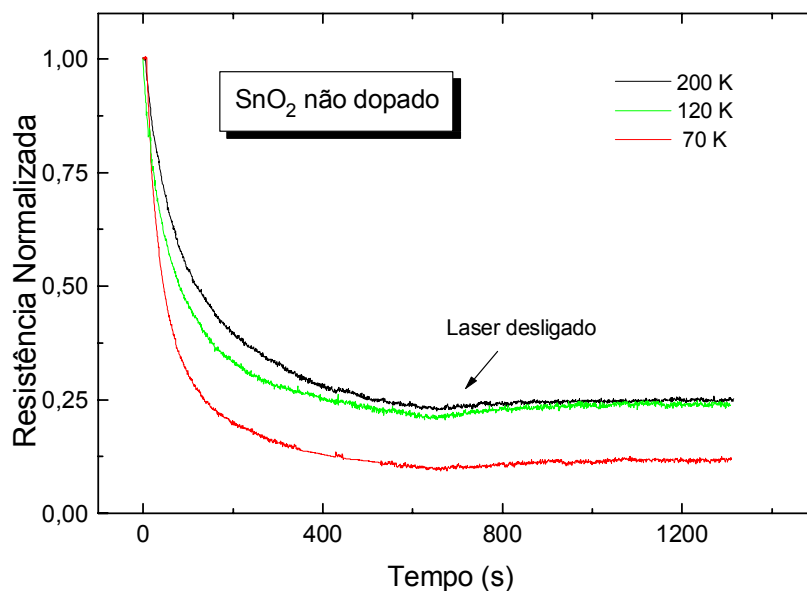
	100°C	180°C	210°C
$\phi$ (eV)	0,76eV	0,88eV	0,90eV
$\beta_S$ (eVm <sup>1/2</sup> V <sup>-1/2</sup> )	7,5x10 <sup>-4</sup>	9,53x10 <sup>-4</sup>	1,05x10 <sup>-3</sup>
$\beta_{PF}$ (eVm <sup>1/2</sup> V <sup>-1/2</sup> )	6,8x10 <sup>-4</sup>	8,8x10 <sup>-4</sup>	9,5x10 <sup>-4</sup>

O parâmetro  $\beta$  (tanto de Schottky como de Frenkel) é inversamente proporcional a largura da barreira ( $w$ ) de acordo com a equação 29. Assim, quanto maior é a temperatura, maior é o valor de  $\beta$ , e conseqüentemente menor é a largura da barreira de potencial. Portanto, o aumento da temperatura deixa a largura da barreira mais estreita.

Além disso, o campo elétrico também tem um papel importante nestes modelos de condução, e através das relações 26 e 28 pode-se calcular o abaixamento da barreira de potencial ( $\Delta\phi$ ). Assim, para o caso da temperatura de 210°C, o valor de  $\Delta\phi_S$  varia de 0,06eV até 0,29eV para um intervalo de tensão de 20V a 400V, enquanto que  $\Delta\phi_{PF}$  varia de 0,06eV até 0,26eV para este mesmo intervalo. Portanto, o campo elétrico influi fortemente na condução, onde a barreira de potencial chega a abaixar até 0,3eV, propiciando um aumento na condutividade do material.

### **V.3.3 Excitação e Decaimento da Condutividade**

A figura 42 mostra o efeito da irradiação de um laser de Nd:YAG pulsado, com duplo cristal dobrador (linha 266nm) sobre a condutividade de um filme não dopado de SnO<sub>2</sub> em três temperaturas, 70, 120 e 200K.



**Figura 42** – Resistência em função do tempo de um filme de SnO<sub>2</sub> não dopado sob ação de um Laser Nd:YAG (266nm). Grande decaimento da resistência é observado sob ação do laser. Quando a iluminação é removida, a resistência permanece inalterada, indicando fotocondutividade persistente. Quanto menor a temperatura, mais baixo é o valor da saturação da resistência.

A temperatura da amostra é abaixada no escuro até a temperatura desejada. Quando o valor da temperatura é estabilizado, o filme de SnO<sub>2</sub> passa a ser irradiado com o laser. A resistência do filme chega a cair cerca de 40 vezes sob excitação, ou seja, a condutividade aumenta cerca de 40 vezes até praticamente saturar. É interessante notar que, quanto mais baixa a temperatura, maior o aumento da condutividade. Isto pode ser atribuído a mobilidade do filme, a qual é relacionada a contribuições de impurezas ionizadas, efeitos de espalhamento óptico e no contorno de grão. É o espalhamento no contorno de grão que domina a mobilidade do filme<sup>[15]</sup>. A mobilidade no contorno de grão é inversamente proporcional a temperatura<sup>[86]</sup>, assim, a medida que se diminui a temperatura, a mobilidade aumenta, proporcionando um

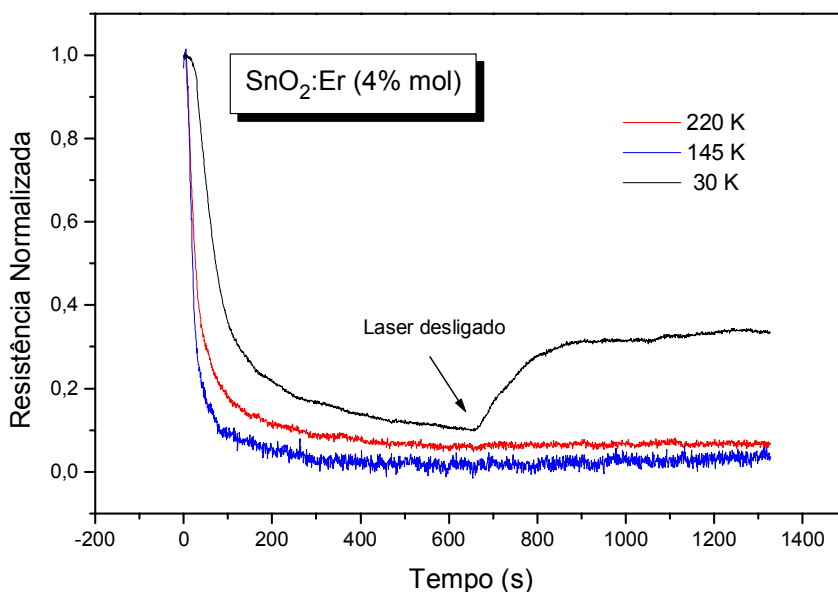
aumento na condutividade. Na figura 42 observa-se que com cerca de 11 minutos, a iluminação é removida e a condutividade permanece praticamente inalterada. A condutividade só se modifica quando a temperatura é aumentada, porém, só retorna ao valor original após alguns dias. Este efeito é similar a chamada fotocondutividade persistente observada em alguns materiais semicondutores<sup>[87]</sup>. Como mostrado na seção I.3, algumas reações ( equações 3 e 4, mostradas novamente abaixo) ocorrem entre oxigênio adsorvido e pares elétron-buraco em dióxido de estanho.



$O_{ads}^{-}$  representa espécies de Oxigênio adsorvido carregado negativamente, enquanto que  $e^{-}$  refere-se a um elétron e  $h^{+}$  a um buraco. Estas reações acontecem simultaneamente, no entanto, a reação 3 tem probabilidade muito menor, pois o sistema está imerso em vácuo ( $10^{-5}$  Torr) e a quantidade disponível de  $O_2$  é diminuída. Como consequência tem-se um excesso de elétrons, responsável pelo aumento da condutividade, e de modo simples o vácuo, a baixa temperatura, impede que haja oxigênio suficiente para reagir com os elétrons e então a condutividade atingida devido à fotoexcitação, persiste mesmo após a remoção da iluminação.

A figura 43 mostra o mesmo tipo de experimento para uma amostra dopada com  $Er^{3+}$  (4% em mol) a 30, 145 e 220K. Em temperaturas abaixo de

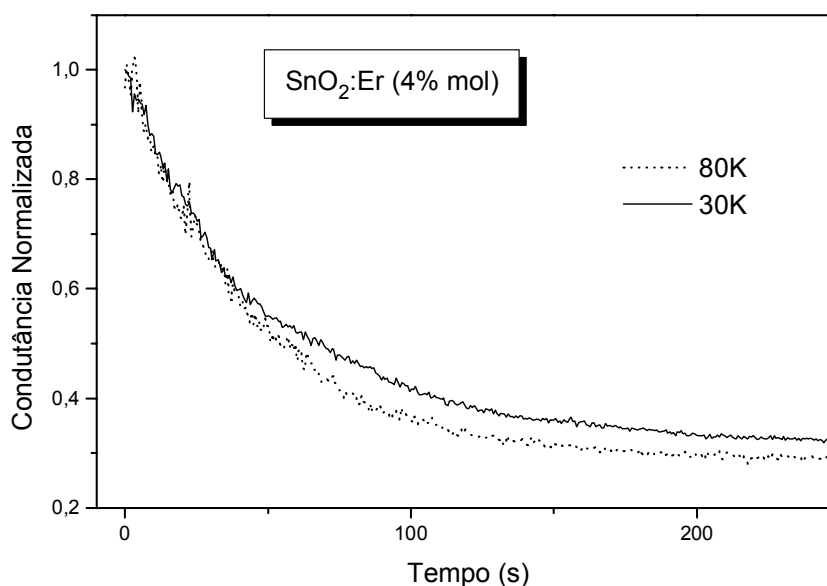
aproximadamente 100K, o fenômeno da fotocondutividade persistente não acontece, passando a ocorrer diminuição da condutividade em função do tempo quando a excitação com laser é removida. Temos algumas hipóteses para explicar este efeitos; a luz do laser é suficiente para promover além das reações 3 e 4, a depleção de átomos aceitadores de  $\text{Er}^{3+}$ . Quando a luz é removida, a ação aceitadora de  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{SnO}_2$  gera buracos na B.V. permitindo a recombinação de pares elétron-buraco, já que existia um excesso de elétrons, diminuindo assim a condutividade, conforme já discutido. Pode estar acontecendo também a captura de elétrons da B.C pelos íons de  $\text{Er}^{3+}$  segregados nos contornos de grão. Em temperaturas maiores, como 145 e 220K, não é observado o decaimento da condutividade na ausência do laser, o que ainda carece de maior explicação.



**Figura 43** – Resistência em função do tempo para um filme  $\text{SnO}_2:\text{Er}$  (4% em mol) sob ação de um laser Nd:YAG (266nm). Em baixa temperatura, 30K, há um decaimento da condutividade quando o laser é desligado. Para temperaturas maiores, 145 e 220K, a condutividade permanece inalterada.



Na figura 44 é mostrado o decaimento da condutividade em temperaturas diferentes, 30 e 80K. O filme foi iluminado com laser Nd:YAG (266nm) até que houvesse a saturação, então a irradiação do laser foi removida e assim coletados os dados.



**Figura 44** – Decaimento da condutância de um filme SnO<sub>2</sub>:Er (4% em mol) após excitação com um laser Nd:YAG (266nm) a 30 e 80K. Temperatura mais baixa implica em decaimento menor

Este decaimento da fotocondutividade é outra evidência do caráter aceitador do íon Er<sup>3+</sup> nos filmes de SnO<sub>2</sub>, que originariamente é do tipo n. A temperatura mais baixa, 30K, resultou em decaimentos similares num intervalo inicial até que uma saturação em valor de condutividade ocorre, sendo inversamente proporcional à temperatura. A explicação do que está acontecendo é um dos temas que pretendemos explorar na continuidade de nosso trabalho. Os resultados apresentados nesta seção são preliminares, no entanto, são totalmente novos em SnO<sub>2</sub> e portanto de grande interesse

científico. Assim, foram incluídos neste trabalho de modo a mostrar qualitativamente estes efeitos em SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado com Er.