

Conclusões

Neste trabalho, foram analisadas propriedades ópticas, elétricas e estruturais de xerogéis e filmes finos de dióxido de estanho dopados com Er e codopados com Er e Yb, obtidos pelo processo sol-gel e “dip-coating” no caso de filmes finos.

No estudo das propriedades ópticas foi observado que dependendo do tipo de substrato usado (vidro comum ou quartzo), ocorre interferências na região do “bandgap” (3,4 – 4eV) em espectros de absorção óptica. Foi identificado que lâminas de vidros possuem alta absorção ao redor do “bandgap” da matriz SnO₂, sobrepondo-se a absorção do filme, o que não acontece em substratos de quartzo. Assim, substratos de quartzo são mais recomendados para análises em regiões próximas à energia da transição proibida em SnO₂. Espectros de emissão no infravermelho deram informações a respeito da localização dos íons Er³⁺ em SnO₂, sendo observadas duas famílias. Na primeira família, Er³⁺ entra substitucionalmente no lugar de Sn⁴⁺ na estrutura cassiterita de SnO₂. A segunda família é representada pela segregação de Er³⁺ na superfície das partículas. Em xerogéis codopados com Yb, processos de transferência de energia de Yb³⁺ para Er³⁺ mostraram-se efetivos.

Difração de raios X mostrou estrutura tipo cassiterita de filmes e xerogéis, além de influências da temperatura de tratamento e da concentração de dopante em dióxido de estanho. Mudança da direção preferencial de crescimento de (101) para (110) foi observada conforme aumentava-se a temperatura de tratamento. Foi verificado que xerogéis dopados com 4% em mol de Er mostraram-se com menor tamanho de

partícula (aproximadamente 20%) que os dopados com 0,1% em mol. Isto indica que Er pode estar retardando o crescimento dos grãos no material. Além disso, foi observado o crescimento dos cristalitos a medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, chegando a aumentar mais de 80% entre temperaturas de 400 e 1000°C. A espessura dos filmes, aparentemente também influenciou nas medidas de difração de raios X, sendo observado que filmes mais espessos apresentavam maior cristalinidade e tamanho de cristalito maior. Já em medidas de REX, foi encontrada uma espessura média de 6,3nm por camada depositada, uma rugosidade média na interface do filme com o substrato de 1,55nm e densidade de 4,26g.cm⁻³ em filmes com três depósitos. Esse baixo valor de espessura é uma característica de filmes produzidos por sol-gel “dip-coating”, como também esse valor de densidade aparente mostra uma alta porosidade (aproximadamente 39%) quando comparado com a do monocristal.

Experimentos de caracterização elétrica revelaram o caráter aceitador de Er³⁺ em SnO₂ tipo-n, através de resultados de resistividade e decaimento da condutividade fotoexcitada. Dependência não-linear em curvas de corrente-voltagem em filmes dopados com Er, podem ser atribuídos a presença de barreiras de potencial no contorno de grão, além da segregação de Er nesta região. Assim, foi identificada condução intergranular via emissão termoiônica Schottky, e o modelo de condução Poole-Frenkel. Modelo Schottky é dominante em baixos campos elétricos, passando a ser dominado pelo modelo Poole-Frenkel, quando altos campos elétricos são aplicados.

Concluimos que pelo processo sol-gel são obtidos filmes finos de SnO₂ não dopados e dopados com Er, caracterizados por grãos pequenos e uma alta transparência (acima de 80% na região do visível), além de xerogéis. Através de

xerogéis, foi possível se avaliar as propriedades ópticas dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} em SnO_2 . Assim, as técnicas de caracterização empregadas foram importantes para a compreensão de alguns parâmetros físicos envolvidos nos materiais estudados aqui.

Este trabalho, de modo geral, traz novos resultados, principalmente no que se refere a xerogéis de SnO_2 codopados com Er e Yb, e filmes finos dopados com Er. Como forma de aplicação, em colaboração com o Instituto de Química da UNESP de Araraquara, obtivemos propriedades de guias de onda em filmes feitos através da técnica “spin-coating”, em que obteve-se um coeficiente de atenuação de 3,5dB/cm em um caminho óptico de 2,5cm^[88]. Acreditamos que através deste processamento é possível explorar as propriedades ópticas destes íons terras-raras em SnO_2 , o que poderá contribuir para o desenvolvimento de dispositivos ópticos no futuro.

Trabalhos Futuros

Como proposta de trabalhos futuros, continuaremos explorando as propriedades ópticas, elétricas e estruturais deste material, tanto na forma de xerogéis como em filmes finos. Assim, teremos alguns objetivos a alcançar:

- Obter sinal de luminescência em filmes finos de SnO_2 dopados com Er e codopados com Er e Yb via processo sol-gel através das técnicas de “dip-coating” e deposição por rotação (“spin-coating”). Estudar por meio de EXAFS (“Extended X-Ray Absorption Fine Structure”) regiões vizinhas a átomos de Er vendo a influência destes centros nas propriedades luminescência de filmes e xerogéis. Compreender melhor os mecanismos de transferência de energia de Yb^{3+} para Er^{3+} .
- Dar continuidade aos estudos de excitação e decaimento da condutividade fotoexcitada fazendo uma análise quantitativa em função da temperatura, uma vez que a partir destes resultados pode-se obter parâmetros importantes das armadilhas presentes na amostra, tais como seção transversal de captura e energia de ativação.
- Produção de dispositivos ópticos e elétricos, como por exemplo através da exploração de propriedades eletroluminescentes via deposição de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Er}$ sobre ITO (“Indium-Tin Oxide”), ou através de propriedades ópticas como guias de onda.

Produção Científica

Durante este período tivemos os seguintes trabalhos apresentados:

- E.A. Morais, L. O. Ruggiero, M. Siu Li, V. Geraldo e L.V.A. Scalvi ***“Caracterização óptica e estrutural de filmes de GaAs e GaAs:Er crescido pelo método de evaporação resistiva”*** no VII Seminário Latino-Americano de Análises por Técnicas de raios X (SARX) de 19 a 24 de novembro de 2000 em São Pedro – S.P. – Brasil.
- E. A. Morais, M. Siu Li, V. Geraldo, L. O. Ruggiero e L.V.A. Scalvi, ***“Características Ópticas e Elétricas de Er em Filmes Finos de GaAs e SnO₂”*** no XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada de 15 a 19 de maio de 2001 em São Lourenço – M.G. – Brasil.
- E. A. Morais, L.V.A.Scalvi, S.J.L. Ribeiro, C.V. Santilli e S.H, Pulcinelli ***“Espectros de Emissão e Excitação de SnO₂ Dopado com Er e/ou Yb Obtidos por Sol-gel”*** no XXII CBRAVIC de 25 a 27 de julho de 2001 em Guaratinguetá – S.P.
- V. Geraldo, L.V.A.Scalvi, M.J. Saeki, E.A. Morais, L.O.Ruggiero , C.V.Santilli e S.H. Pulcinelli ***“Sb Doping Effects in n-type SnO₂ Thin Films Deposited via Sol-gel”*** no First International Symposion on Non-Crystalline Solids in Brazil – Fifth Brazilian Symposium on Glasses and related Materials de 19 a 22 de agosto de 2001 em Foz do Iguaçu – P.R. Brasil.
- E. A. Morais, L.V.A.Scalvi, S.J.L. Ribeiro, L. O. Ruggiero, C.V. Santilli, S.H, Pulcinelli e Y. Messaddeq ***“Electro-optical Characteristics of SnO₂:Er and/or Yb Thin Films and Xerogels”*** no Rare Earths’ – 2001 Brazil de 22 a 26 de setembro de 2001 em Campos do Jordão – S.P.

- E. A. Morais, L.V.A.Scalvi, S.J.L. Ribeiro e C.V. Santilli “*Características Ópticas e Estruturais de Xerogeis e Filmes Finos de SnO₂ Dopados com Er e Yb*” no IV Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais de 22 a 23 de novembro de 2001 em São Carlos – S.P.
- E.A. Morais, V. Geraldo, L.V.A. Scalvi, R.M.F.Scalvi “*Excitação Óptica de Filmes Finos de SnO₂ com um Laser de Nd:YAG*” no XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada de 7 a 11 de maio de 2002 em Caxambu – M.G. – Brasil.

Tivemos o seguinte artigo publicado:

- R. R. Gonçalves, M. Ferrari, A. Chiasera, M. Montagna, E. A. Morais, L.V.A. Scalvi, C.V. Santilli, Y. Messaddeq e S.J.L. Ribeiro “*Planar Waveguides based on Nanocrystalline and Er³⁺ doped SnO₂*” no Journal Metaestable and Nanocrystalline Materials – Vol. 14, 107 (2002)

E aceito para publicação:

- E. A. Morais, S.J.L. Ribeiro, L.V.A.Scalvi, L. O. Ruggiero, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli e Y. Messaddeq “*Optical Characteristics of Er³⁺-Yb³⁺ doped SnO₂ Xerogels*” no Journal of Alloys and Compounds

Além do seguinte artigo submetido:

- V.Geraldo, L.V.A.Scalvi, E.A. Morais, C.V. Santilli e S.H.Pulcinelli “*Sb-doping Effects on n-type Semiconductor SnO₂ Thin Films Deposited via Sol-Gel*”, Materials Research Bulletin.