



Ana Isabel da Costa
Viegas Sena

Caracterização de nanocristais de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Eu}$
crescidos por LAFD



Ana Isabel da Costa
Viegas Sena

Caracterização de nanocristais de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Eu}$
crescidos por LAFD

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica das Professoras Doutoras Teresa Monteiro e Florinda Costa, Professoras Associadas do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais.

o júri

Presidente

Doutor João Filipe Calapez de Albuquerque Veloso
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
professora associada c/ agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutora Katharina Lorenz
Investigadora no IPFN, Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico, Lisboa,
Portugal

agradecimentos

Gostaria de agradecer às professoras Teresa Cabral Monteiro e Florinda Mendes da Costa a paciência, exigência e trabalho efetuado. Agradeço também às pessoas que me ajudaram na realização deste trabalho, sobretudo ao Nuno, ao Tiago e à Joana entre outros.

Este trabalho foi realizado no âmbito dos projetos PEst-C/CTM/LA0025/2013-14 e RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027479).

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



**GOVERNO DE
PORTUGAL**



universidade de aveiro
theoria poiesis praxis



palavras-chave

SnO₂, SnO₂:Eu, síntese por deposição de fluxo assistida por laser (LAFD), caracterização morfológica, estrutural e ótica.

resumo

Neste trabalho foram crescidas amostras de SnO₂ e SnO₂:Eu pela técnica de deposição de fluxo assistida por laser. As amostras de SnO₂ também foram posteriormente sujeitas a um tratamento térmico superficial com laser.

Após o crescimento as amostras foram caracterizadas utilizando técnicas experimentais avançadas de modo a inferir sobre as suas propriedades estruturais, morfológicas e óticas.

A caracterização por difração de raios-X complementada com a espectroscopia de Raman mostra que ambos os tipos de amostras se encontram na fase tetragonal do rútilo e que as amostras dopadas intencionalmente não apresentam fases secundárias associadas ao Eu₂O₃. Na análise por microscopia eletrônica de varrimento observa-se que as amostras são policristalinas com grãos de forma poliédrica, hábito bipiramidal, cujo tamanho aumenta quando se submete as amostras a um tratamento térmico superficial com laser.

Na caracterização ótica, através de medidas de refletância difusa determinou-se um hiato energético de 4,0 eV. Quando excitadas com 3,8 eV as amostras de SnO₂ apresentam uma banda de emissão larga à temperatura ambiente centrada a 1,85 eV. Contudo a baixa temperatura, 14 K, observa-se um alargamento da emissão, sendo possível identificar que ocorre a sobreposição de dois centros óticos cujas bandas se centram a 2,4 eV e 1,85 eV. Os processos de extinção térmica da luminescência associada a cada uma das bandas são descritos por energias de ativação de 8,8 meV e 112,5 meV para a banda verde e vermelha, respetivamente. A banda a 1,85 eV foi associada a modelos de recombinação excitónica pela análise de medidas de densidade de excitação. As amostras de SnO₂:Eu apresentam transições características do ião Eu³⁺ sobrepostas à emissão do SnO₂, sendo que a razão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ evidencia que o ião se encontra em posição substitucional sem distorção. Também se observa um aumento da intensidade de emissão com o aumento da temperatura, obtendo-se para o povoamento térmico uma energia de ativação de 8,3 meV. Este aumento de intensidade com a temperatura permite antever futuros desenvolvimentos na área de iluminação de estado sólido com estes materiais nano fosforescentes.

keywords

SnO₂, SnO₂:Eu, laser assisted flow deposition (LAFD), morphological, structural and optical characterization

abstract

In this work, SnO₂ and SnO₂:Eu samples were grown by laser assisted flow deposition technique. SnO₂ samples were also subjected to a surface heat treatment with a laser. All samples were subsequently characterized using advanced experimental techniques in order to infer their structural, morphological and optical properties.

The characterization by X-ray diffraction complemented with Raman spectroscopy shows that both types of samples are in the tetragonal rutile phase and that the intentionally doped samples show no secondary phases associated with Eu₂O₃. In the analysis by scanning electron microscopy it was observed that the samples are polycrystalline with grains of polyhedral form, exhibiting bipyramidal habit, whose size increases when the samples are submitted to a surface heat treatment with a laser.

In the optical characterization, through diffuse reflectance measures, an energy gap of 4,0 eV was determined. When excited with 3,8 eV SnO₂ samples exhibit a broad emission band centered at 1,85eV at room temperature, however at low temperature, 14 K, a broadening of the emission was observed. Moreover, it can be identified the overlapping of two optical centers whose bands are centered at 2,4 eV and 1,85 eV. Thermal processes for extinguishing the luminescence associated with each band are described by activation energies of 8,8 meV and 112,5 meV, for the green and red band, respectively. The band at 1,85 eV was associated with excitonic recombination models through analysis of excitation density measurements. SnO₂: Eu samples transitions have the transitions characteristic of Eu³⁺ ion superimposed on the emission of SnO₂, and the ratio $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ shows that the ion is in a substitutional position without distortion. It is also observed an increase in the emission intensity with increasing temperature, yielding for thermal population an activation energy of 8,3 meV. This increase in intensity with temperature allows foreseeing future developments in the area of solid state lighting with these phosphorescent nano materials.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura do SnO ₂ tipo rútilo. Adaptado de [14]	5
Figura 2 – Diagrama de fases do SnO ₂ . Adaptado de [16].....	6
Figura 3 – a) Estrutura de bandas eletrônicas. Adaptado de [16] b) desvio no limite de absorção em função da orientação de polarização do campo elétrico. Adaptado de [7]. c) Representação esquemática do alargamento do hiato energético por efeito de Burnstein-Möss. Adaptado de [16].	7
Figura 4-a) Espetros de fotoluminescência de cristais únicos de SnO ₂ a baixa temperatura observados para diferentes intensidades de excitação [18]. b) Espetro de fotoluminescência de filmes finos de SnO ₂ evidenciando a presença de bandas largas não estruturadas associadas a defeitos estruturais (D1) e a lacunas de oxigênio V _O (D2) [23].	8
Figura 5-a) Espetro de CL de SnO ₂ :Eu. Adaptado de [26] b) Espetro de emissão do Eu ³⁺ à temperatura ambiente sob excitação de $\lambda=355$ nm. Adaptado de [27].	9
Figura 6- Diagrama de níveis de energia do Eu ³⁺ [32].	10
Figura 7- Estrutura do SnO ₂ e representação esquemática do deslocamentos para $q \approx 0$ para os modos ativos em Raman, vistos ao longo do eixo-c [40].	12
Figura 8- Espetros típicos de Raman de amostras de SnO ₂ crescidas por evaporação térmica obtidos à temperatura ambiente sob excitação com a linha verde de um laser de Ar ⁺ (514,5 nm). Adaptado de [39].	12
Figura 9- Fotografias dos precursores de SnO ₂ , SnO ₂ :Eu e SnO ₂ :Pr	16
Figura 10- Fotografia da câmara de crescimento com desenho do percurso ótico do feixe do laser [47].	16
Figura 11- Representação esquemática do fenómeno de difração de raios-X num material cristalino Adaptado de [51].	19
Figura 12 - Diagrama esquemático de um espectro de Raman, com representação das bandas de Stokes e anti-Stokes. Apresenta-se ainda a dispersão de Rayleigh e dispersão de Brillouin. Adaptado de [53]. .	21
Figura 13 - Difrátograma típico das amostras de SnO ₂ caracterizadas na Tabela 3.	24
Figura 14- Espetros de Raman para as amostras A1 (linha a vermelho) e A2 (linha a preto) obtidos à temperatura ambiente em geometria de retrodispersão, utilizando como fonte de excitação a linha 442 nm de um laser de He-Cd.....	25
Figura 15 – Imagens obtidas por SEM da amostra A1 crescida com uma potência do laser de 30 W.	26
Figura 16- Imagens obtidas por SEM da amostra A1 sujeita a posterior tratamento térmico superficial com laser.....	26
Figura 17 – Espetro típico da absorvância obtido à temperatura ambiente para amostras de SnO ₂ crescidas por LAFD. O espectro ilustrado na figura corresponde ao da amostra A1.	27
Figura 18 – Espetros típicos de fotoluminescência de amostras de SnO ₂ , à temperatura ambiente sob excitação com fotões de 325 nm (linha de um laser de He-Cd). Os espectros apresentados foram obtidos para a amostra A1 sob diferentes densidades de excitação,	28

Figura 19- Representação esquemática da interação entre impurezas dadoras e aceitadoras e dependência da energia de recombinação com a separação r . Adaptado de [58].	29
Figura 20 - Gráfico da intensidade integrada da banda no vermelho em função da potência de excitação com ajuste a uma lei de potências.	30
Figura 21- Espectro de fotoluminescência obtido a 14 K para a amostra A1 onde se pode observar a separação da emissão global em duas gaussianas devido à sobreposição da emissão no verde e vermelho.	31
Figura 22 – Espectros típicos de fotoluminescência de amostras de SnO_2 crescidas por LAFD obtidos em função da temperatura sob excitação com fótons de 325 nm.	32
Figura 23- Gráfico das intensidades integradas dos dois centros óticos em função da temperatura com ajuste e respectivos valores de energia de ativação indicados.	33
Figura 24 - Diagrama de coordenada configuracional. Adaptado de [67].	34
Figura 25- Difratoograma típico das amostras de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ caracterizadas na Tabela 4.	37
Figura 26- Imagens obtidas por SEM da amostra de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$, neste caso amostra B2.	37
Figura 27- Comparação entre os espectros de fotoluminescência de uma amostra não dopada crescida a 30 W (A1) e uma amostra dopada crescida a 25 W (B2), obtidos por excitação com a linha de 325 nm à temperatura ambiente.	38
Figura 28- Espectros típicos de fotoluminescência de amostras de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ crescidas por LAFD, amostra B2, obtidos em função da temperatura sob excitação com fótons de 325 nm.	39
Figura 29- Gráfico das intensidades integradas em função da temperatura com ajuste e respectivos valores de energia de povoamento térmico da emissão.....	41

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação de algumas propriedades físicas entre dois tipos de TCOs, óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho (SnO ₂). Adaptado de [16, 41]	13
Tabela 2 – Modos vibracionais do SnO ₂ de acordo com o reportado na literatura. Adaptado de [16].	13
Tabela 3 – Características das amostras de SnO ₂ crescidas por LAFD.	23
Tabela 4 - Características da síntese das amostras de SnO ₂ :Eu.	36

Lista de acrónimos

CL	Catodoluminescência
CVD	Deposição química em fase de vapor
DAP	Par dador-aceitador
DRX	Difração de raios-X
E_{gap}	Energia de hiato
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k	Constante de Boltzmann
LAFD	Deposição de Fluxo Assistida por Laser
Ln^{3+}	Ião lantanídeo no estado de carga trivalente
PL	Fotoluminescência
PLE	Fotoluminescência de excitação
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
TCO	Óxido condutor transparente

Conteúdos

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas.....	iii
Lista de acrónimos	iv
Conteúdos	v
1. Introdução e Motivação	1
2. Estrutura e propriedades físicas do SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Eu}$	5
Estrutura cristalina. Diagramas de fase. Estrutura de bandas eletrónicas. Luminescência. Modos vibracionais. Propriedades genéricas.	
3. Metodologia de Crescimento	15
Deposição de fluxo assistida por laser (LAFD). Tratamento térmico superficial assistido por laser	
4. Técnicas Experimentais.....	19
Difração de raios-X. Espectroscopia de Raman. Microscopia eletrónica de varrimento. Refletância difusa. Fotoluminescência	
5. Resultados Experimentais e Discussão	23
Amostras de SnO_2 . Amostras de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$	
6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	43
7. Referências	47

1. Introdução e Motivação

O interesse em semicondutores dopados com elementos lantanídeos tem aumentado nos últimos anos essencialmente devido à possibilidade da ativação ótica dos iões desses elementos nas matrizes hospedeiras. Frequentemente, por substituição dos catiões das redes, os iões lantanídeos no estado de carga trivalente (Ln^{3+}) exibem transições óticas com pequenas larguras a meia altura (tipo “atómicas”) cuja energia de recombinação pode ser sintonizada desde o ultravioleta ao infravermelho dependendo da escolha apropriada do ião Ln^{3+} . Esta flexibilidade de sintonização da emissão por dopagem, associada à incorporação dos dopantes em semicondutores de largo hiato energético (*gap*) (tipicamente com energias superiores a 3,0 eV; $E_{\text{gap}} > 3,0 \text{ eV}$), permite, nalguns casos, diminuir o efeito de extinção térmica da emissão promovendo uma maior eficiência quântica da luminescência intrainiônica dos Ln^{3+} , tornando-os atrativos para aplicações baseadas na emissão dos iões terra rara, como são exemplos os materiais fluorescentes e fosforescentes (*phosphors*) e os lasers de estado sólido, os ecrãs (*displays*) de iluminação, a comunicação de dados, assim como em bio-aplicações (ex. biossensores, biomarcadores) [1].

Os óxidos condutores transparentes (TCO, *transparent conducting oxides*), são assim designados por combinarem propriedades físicas de interesse para diversos tipos de aplicações, como já referido, devido à elevada transparência ótica e elevada condutividade elétrica. A elevada transparência requer materiais de elevado hiato energético e nos TCOs a condutividade ocorre, geralmente, devido à presença de defeitos intrínsecos no material, podendo ser otimizada a partir da dopagem intencional realizada de forma controlada e reproduzível. A presença de defeitos numa dada matriz leva a alterações na periodicidade do potencial cristalino, conduzindo ao aparecimento de níveis energéticos adicionais no hiato do semicondutor (ou isolador) e ao aumento da condutividade elétrica. Neste tipo de materiais, TCOs, a elevada condutividade associa-se à presença de defeitos superficiais, aqueles que introduzem níveis de energia nas proximidades dos extremos das bandas de valência e condução [2]. Deste modo, o controlo da condutividade tipo-p ou tipo-n realiza-se através da dopagem deliberada de uma dada matriz com elementos aceitadores ou dadores, respetivamente [2]. A maioria das matrizes óxidas semicondutoras, tais como SnO_2 , ZnO e In_2O_3 apresenta uma condutividade intrínseca tipo-n, ou seja, são essencialmente os defeitos nativos (ex. lacunas, intersticiais) formados durante o processo de crescimento, os apontados como responsáveis pela condutividade do material. Contudo, algumas impurezas superficiais, como contaminantes, presentes na maior parte dos processos de crescimento (ex.

hidrogénio no caso do ZnO, entre outras) têm também sido apontadas como potenciais candidatos na explicação da condutividade tipo-n de materiais não dopados de forma intencional [3].

O óxido de estanho, SnO_2 , é um semiconductor intrínseco do tipo-n de largo hiato energético, $E_{\text{gap}} = 3,6 \text{ eV}$ à temperatura de 300 K, e sendo um TCO exibe as características supramencionadas. Paralelamente, para além das suas propriedades elétricas, o óxido de estanho possui elevada estabilidade mecânica, térmica e química [4]. Quando sintetizado/crescido com dimensões nanométricas, o SnO_2 tem revelado uma multifuncionalidade de aplicações entre as quais se destaca o seu desempenho no desenvolvimento de sensores de gás e em catálise [5].

Embora, este óxido metálico seja bem conhecido como TCO, as potencialidades da utilização deste semiconductor como (nano) *phosphor* estão bastante menos exploradas na literatura [6]. Nesse sentido, uma das motivações deste trabalho reside na identificação das características deste material como potencial emissor de estado sólido, nomeadamente fazendo usufruto das propriedades e características do ião de Eu^{3+} incorporado na matriz do SnO_2 . Em paralelo, o trabalho apresentado nesta dissertação, possui uma segunda motivação estritamente relacionada com o processo de síntese do óxido de estanho na sua forma nanométrica. Embora o SnO_2 possa ser crescido por diferentes metodologias na forma de cristal único [7], filmes finos [8] e nanoestruturas [9], o trabalho desenvolvido nesta tese utiliza no processo de síntese a técnica inovadora de deposição de fluxo assistida por laser (LAFD) que permite num curto espaço de tempo (poucos minutos) desenvolver nano/micro cristais de elevada qualidade cristalina, com morfologias bem definidas e controladas. A técnica de LAFD quando aplicada ao crescimento de ZnO e em função de parâmetros de síntese/crescimento bem definidos, permite obter estruturas nanocristalinas com morfologia ramificadas (*tetrapods*), nanofios e nanopartículas [10, 11]. As amostras em estudo apresentadas neste trabalho foram sintetizadas por LAFD utilizando diferentes condições de síntese e de dopagem com Eu_2O_3 durante o crescimento, visando a otimização das propriedades do material como material emissor.

A dissertação aqui apresentada encontra-se subdividida em 6 capítulos. Para além deste capítulo introdutório, no segundo capítulo apresenta-se a estrutura cristalina do óxido de estanho e suas estruturas de bandas eletrónicas e vibracionais. Paralelamente, nesse capítulo introduzem-se outras propriedades físicas do material em estudo e enquadram-se com base em trabalhos referenciados na literatura, algumas das

propriedades de absorção e luminescência do SnO_2 não dopado e dos efeitos da incorporação intencional do európio na matriz de interesse para a posterior discussão dos resultados experimentais. No terceiro capítulo descreve-se a metodologia de síntese das amostras não dopadas e intencionalmente dopadas, utilizando a técnica de deposição de fluxo assistida por laser (LAFD) e o posterior tratamento térmico superficial também assistido por laser. No capítulo seguinte descrevem-se de forma sucinta, as técnicas de caracterização utilizadas durante a execução deste trabalho: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varrimento, espectroscopia de Raman e de fotoluminescência e refletância difusa. No capítulo 5 apresentam-se e discutem-se os resultados experimentais e no capítulo 6 são estabelecidas as conclusões gerais resultantes desta dissertação e apresentam-se sugestões para trabalhos futuros.

2. Estrutura e propriedades físicas do SnO₂ e SnO₂:Eu

À temperatura ambiente o óxido de estanho cristaliza na estrutura do rútilo (*cassiterite*) que pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$ e grupo pontual D_{4h}^{14} como se ilustra na representação esquemática da Figura 1 [12-14].

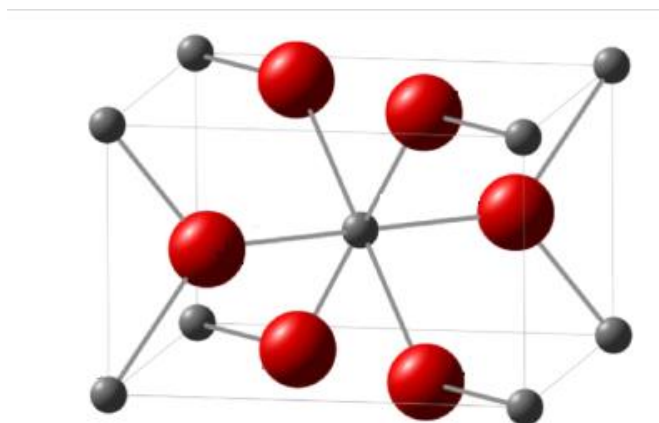


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura do SnO₂ tipo rútilo. Adaptado de [14]

Esta estrutura é caracterizada por uma célula unitária tetragonal definida por 3 parâmetros: os parâmetros de rede a e c , e o parâmetro interno u que define a posição de oxigênio ($u, u, 0$), sendo $a = 4,738 \text{ \AA}$ e $c = 3,187 \text{ \AA}$ [14].

As coordenadas espaciais dos átomos de Sn são: $(0,0,0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ e as do O: $\pm(u, u, 0)$, $\pm(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$. A estrutura é constituída por cadeias de octaedros SnO₆ e cada par partilha as extremidades opostas. Cada átomo de Sn está rodeado octaedricamente por seis átomos de oxigênio, enquanto cada oxigênio é rodeado por três átomos de Sn dispostos nos vértices de um triângulo equilátero. A estrutura tem uma coordenação de 6:3, sendo que cada octaedro não é regular, mostrando uma ligeira distorção ortorrômbica encontrando-se em contacto com dez octaedros vizinhos, onde dois partilham pares de oxigênio na extremidade e oito partilham os iões de oxigênio nos vértices [15].

Na Figura 2 apresenta-se o diagrama de fases Sn-O à pressão atmosférica. Como se identifica existem dois tipos de óxido de estanho, o SnO₂ e o SnO que refletem a dupla valência do metal, com estados de carga 4+ e 2+, respetivamente. A temperatura elevada ocorre uma fase intermédia entre os dois óxidos mencionados, associada à estequiometria Sn₃O₄ ou Sn₂O₃ nas quais o Sn pode ser encontrado nos dois estados de oxidação. É também na região de alta temperatura que se espera que a fase de SnO₂ acomode uma maior concentração de lacunas de oxigênio, tal como reportado na

literatura [16]. Refira-se ainda que para além da fase tetragonal de rútilo em que cristaliza o óxido de estanho, sob condições de alta pressão é também favorecida uma fase mais densa, a fase ortorrômbica [12].

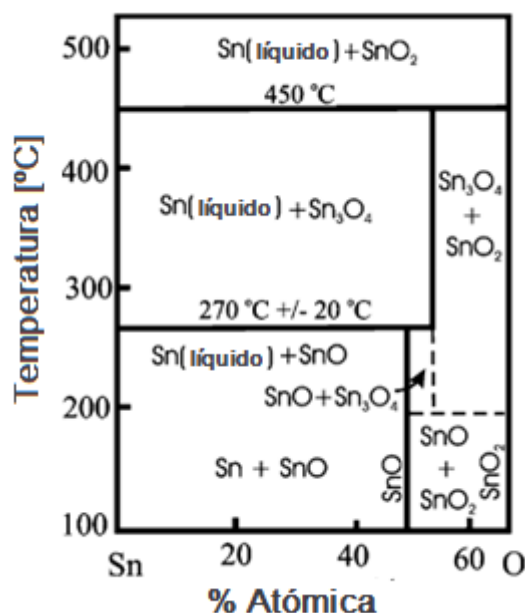


Figura 2 – Diagrama de fases do SnO_2 . Adaptado de [16].

As propriedades do SnO_2 enquanto TCO, elevada transparência e elevada condutividade elétrica, justificam-se com base na sua estrutura de bandas eletrónicas, relação de dispersão $E(k)$, apresentada na Figura 3 a). O SnO_2 exibe uma estrutura de bandas eletrónicas correspondente a um material de hiato energético direto no ponto Γ ($k=0$) da primeira zona de Brillouin, sendo que o máximo da banda de valência é composto por bandas degeneradas “tipo p” (construídas com base nos estados 2p do oxigénio) e o mínimo da banda de condução é não degenerado “tipo s” (bandas construídas com base nos estados 5s do estanho) [17]. Tem sido reportado na literatura que embora o SnO_2 seja um material de hiato direto, as transições banda a banda deste semiconductor assistidas por dipolo elétrico são proibidas [18] e fortemente dependentes de efeitos de polarização, como se ilustra da Figura 3 b). A figura evidencia limiares de absorção que diferem em cerca de 300 meV para radiação polarizada paralelamente e perpendicularmente ao eixo do cristal [7]. Estudos mais recentes referem também o desvio no hiato energético para maiores energias observado frequentemente neste e noutros TCO's (Figura 3 c)) com base no efeito de Burstein–Möss [19]. Este efeito está associado ao aumento da concentração de portadores que conduz ao preenchimento adicional de estados eletrónicos das bandas de condução, aumentando a energia

necessária para promover a passagem de um eletrão da banda de valência para um estado desocupado na banda de condução e, conseqüentemente o hiato energético do material. Mencione-se que este aumento depende da curvatura das bandas e como tal da massa efetiva dos portadores de carga [16].

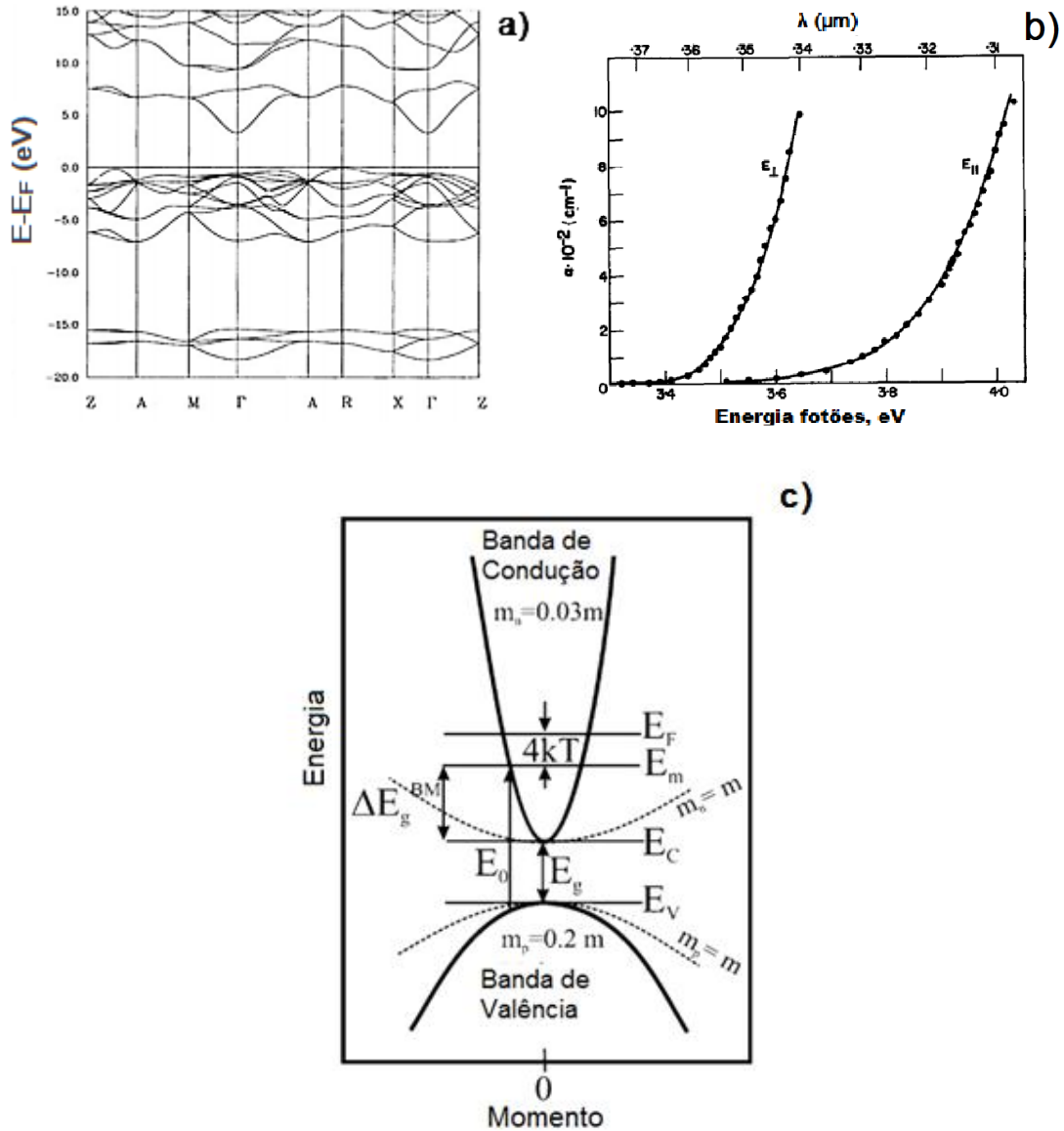


Figura 3 – a) Estrutura de bandas eletrônicas. Adaptado de [16] **b)** desvio no limite de absorção em função da orientação de polarização do campo elétrico. Adaptado de [7]. **c)** Representação esquemática do alargamento do hiato energético por efeito de Burstein-Möss. Adaptado de [16].

Como mencionado na introdução a presença de uma elevada concentração de portadores de carga deve-se em parte aos defeitos intrínsecos como as deficiências em oxigénio, V_O , e impurezas dadoras que geram níveis superficiais no hiato do material. Entre os dopantes mais estudados nesta rede que dão lugar a um carácter tipo-n ao SnO_2 encontra-se o antimónio, Sb, que tipicamente substitui o Sn na rede e pode conferir

uma elevada concentração de portadores (da ordem de 10^{21} cm^{-3}) à matriz do óxido de estanho. No caso de amostras fortemente dopadas com Sb foi também observado um desvio para maiores energias de $\sim 350 \text{ meV}$ do hiato energético do material, de acordo com o esperado para o efeito de Burstein-Möss [16, 20, 21]. O Al e o Ga, nos seus estados trivalentes, têm sido também identificados como impurezas comuns no SnO_2 , dando lugar a defeitos aceitadores profundos [22]. Como outros semicondutores transparentes analisados a baixa temperatura, a luminescência destes materiais quando excitados com fótons com energia igual ou superior ao hiato energético, dá lugar a um vasto conjunto de centros óticamente ativos entre os quais se destaca a emissão de excitões livres (observados em materiais de elevada qualidade ótica e cristalina), excitões ligados e defeitos/impurezas profundas. Entre os primeiros trabalhos que reportam tais observações em cristais únicos de SnO_2 salienta-se o de Blattner e coautores [18] cujo espectros se ilustram na Figura 4 a) onde são identificadas na região de maiores energias transições de excitões ligados e pares de impurezas dadoras e aceitadoras e a menores energias transições óticas correspondendo a bandas largas não estruturadas associadas a defeitos profundos. De igual modo, e mais recentemente, a luminescência de filmes finos de SnO_2 crescidos por deposição química em fase de vapor (CVD) [23] evidenciam a presença da recombinação de excitões ligados e transições banda/aceitador assim como bandas largas não estruturadas associadas a defeitos estruturais e a V_O (D1 e D2 na Figura 4b), respetivamente).

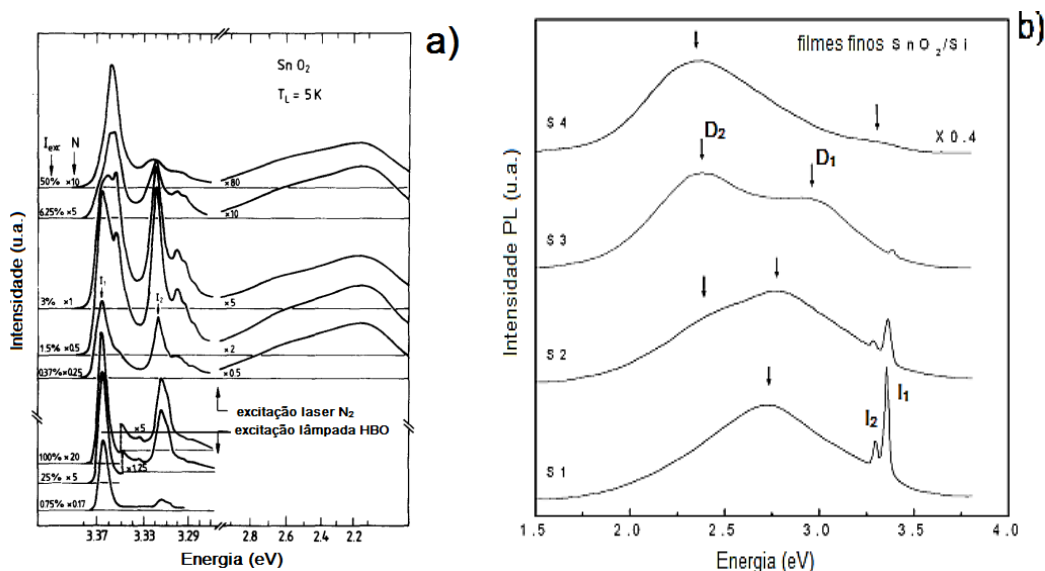


Figura 4-a) Espectros de fotoluminescência de cristais únicos de SnO_2 a baixa temperatura observados para diferentes intensidades de excitação [18]. **b)** Espectro de fotoluminescência de filmes finos de SnO_2 evidenciando a presença de bandas largas não estruturadas associadas a defeitos estruturais (D1) e a lacunas de oxigénio V_O (D2) [23].

Para além destes centros óticamente ativos, e atendendo aos objetivos e motivação desta dissertação, é importante mencionar também que existem alguns trabalhos científicos publicados na literatura sobre a dopagem intencional desta matriz com Eu_2O_3 [1, 6, 24, 25]. A Figura 5 a) e b) ilustra a luminescência característica do ião Eu^{3+} no óxido de estanho obtida por catodoluminescência (CL) em cristais únicos (Figura 5 a)) [26] e por fotoluminescência (PL) em SnO_2 policristalino [27].

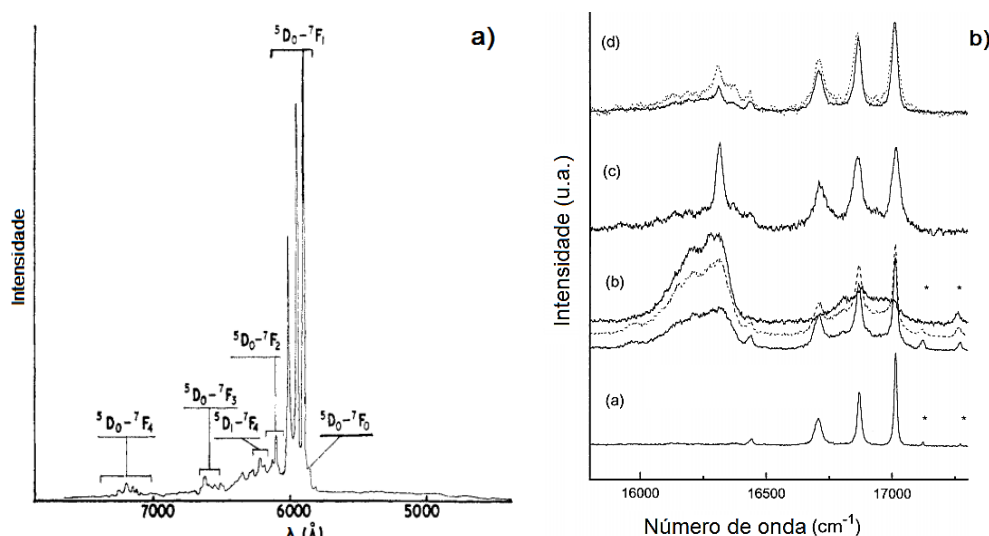


Figura 5-a) Espectro de CL de $\text{SnO}_2:\text{Eu}$. Adaptado de [26] **b)** Espectro de emissão do Eu^{3+} à temperatura ambiente sob excitação de $\lambda=355$ nm. Adaptado de [27].

A dopagem deliberada do SnO_2 com európio introduz novos níveis de energia dentro do cristal, característicos do ião lantanídeo no seu estado trivalente, conduzindo à observação de transições óticas ausentes no cristal não dopado intencionalmente [28].

Os iões lantanídeos no estado trivalente possuem, no estado fundamental, a configuração eletrónica $[\text{Xe}] 4f^n$, onde n indica o número de eletrões na camada que não se encontra completamente preenchida (no caso do Eu^{3+} $n=6$) sendo estes os eletrões de valência responsáveis pelas transições óticas. As orbitais $4f$ são blindadas pelos 54 eletrões internos do Xe e a grande expansão radial das subcamadas $5s$ e $5p$ tem como consequência que as orbitais de valência $4f$ possam ser vistas como “orbitais internas”. Deste modo, a camada $4f$ está blindada do campo cristalino externo (produzido pela distribuição de cargas na matriz em torno do ião) e este efeito é responsável pelas características espectroscópicas destes iões em diversas matrizes [29-31]. Quando o ião é inserido numa matriz cristalina a simetria esférica do ião livre é destruída e o Hamiltoniano que descreve as propriedades dinâmicas do sistema pode ser entendido como a soma do Hamiltoniano do ião livre com um termo de perturbação associado aos efeitos da interação de Coulomb, interação spin-órbita e efeito de campo cristalino. A

interação eletrostática levanta a degenerescência dos termos espectroscópicos ^{2S+1}L da configuração polieletrônica em cerca de 10^4 cm^{-1} [32]. A interação spin-órbita, frequentemente o efeito dominante, desdobra adicionalmente os estados $^{2S+1}L_J$, conduzindo a separações dos estado J de cerca de 10^3 cm^{-1} [32]. Por último, o efeito do campo cristalino a que o ião está sujeito na rede (grupo pontual de simetria da posição do ião na rede) consiste em remover total ou parcialmente a degenerescência dos estados eletrônicos conduzindo a uma separação na ordem de 10^2 cm^{-1} [32]. A extensão do desdobramento destes níveis de Stark depende da intensidade do campo cristalino [28, 33]. O número máximo do desdobramento de cada $^{2S+1}L_J$ é dado por $2J + 1$, para J inteiro, ou $J + \frac{1}{2}$ para J semi-inteiro, tipicamente observado para situações em que o ião se encontra num ambiente de baixa simetria local [28]. Um diagrama esquemático dos efeitos das interações nos níveis de energia do Eu^{3+} encontra-se ilustrado na Figura 6.

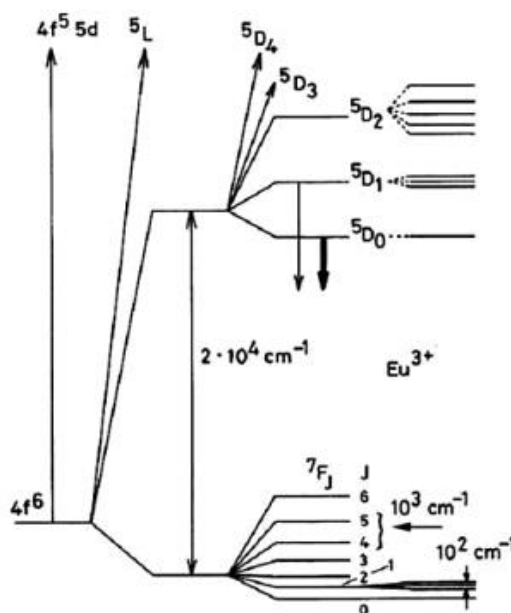


Figura 6- Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} [32].

O espectro de luminescência do Eu^{3+} situa-se na região do laranja/vermelho e frequentemente a emissão ocorre a partir do 1º estado excitado, 5D_0 (embora nalguns casos também se observe emissão a partir do estado 5D_1), para o estado fundamental 7F_J ($J=0, \dots, 6$). As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são particularmente importantes na descrição das propriedades do ião na rede. Em particular, dado o carácter não degenerado das transições $0 \rightarrow 0$ o número de linhas observadas das transições entre os multipletos 5D_0 e 7F_0 permite inferir quanto ao número de centros de Eu^{3+} opticamente ativos na matriz em estudo. Tipicamente, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, proibida por dipolo elétrico, está ausente quando o ião se encontra sujeito a um campo local de elevada

simetria, por exemplo em matrizes hospedeiras de simetria O_h que exibem centro de inversão. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, permitida por dipolo magnético, é relativamente insensível ao ambiente cristalino e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, também proibida por dipolo elétrico (denominada vulgarmente como hipersensitiva, forçada por dipolo elétrico), possui baixa intensidade ou encontra-se ausente quando o ião se encontrar num centro-simétrico. A razão assimétrica, definida como a razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, juntamente com o reconhecimento da presença ou ausência da transição $0 \rightarrow 0$ constituem assim boas sondas para a identificação da simetria local do ião nas matrizes [28, 34]. Como se ilustrou na Figura 5 a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ constitui a emissão dominante da luminescência do Eu^{3+} na matriz de $SnO_2:Eu$ [35-37].

Refira-se ainda que as transições que ocorrem entre níveis da mesma camada 4f, transições $f \rightarrow f$, são proibidas pela regra de Laporte que diz que entre estados com a mesma paridade não podem ocorrer transições assistidas por dipolo elétrico, apenas por dipolo magnético ou quadripolares elétricas. Contudo, esta regra não corresponde a uma proibição restrita, refere-se essencialmente a uma baixa probabilidade de ocorrência. Em particular, a mistura com outras orbitais de paridade oposta permite a relaxação da regra de seleção, forçando, por exemplo, transições por dipolo elétrico [28].

Para além das propriedades eletrónicas do SnO_2 o conhecimento das propriedades vibracionais da matriz hospedeira é de extrema importância no âmbito da caracterização estrutural e ótica. O SnO_2 possui 6 átomos na célula unitária que dão origem a 18 modos de vibração nas proximidades do ponto Γ ($q=0$) da primeira zona de Brillouin, para o material que cristaliza na estrutura tetragonal rútilo, grupo pontual D_{4h}^{14} sendo representados por [16]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u$$

Destes, 2 correspondem a modos ativos em infravermelho (o modo A_{2u} e o modo E_u duplamente degenerado), 4 modos são ativos em Raman (3 modos não degenerados: A_{1g} , B_{1g} e B_{2g} e o modo E_g duplamente degenerado) e 2 são modos silenciosos (não se encontram ativos): A_{2g} e B_{1u} . Um dos modos A_{2u} e dois dos modos E_u são acústicos [16, 38].

Nos modos vibracionais ativos em Raman os átomos de oxigénio vibram enquanto os átomos de estanho se encontram em repouso. Os modos não degenerados A_{1g} , B_{1g} e B_{2g} vibram no plano perpendicular ao eixo-c enquanto o modo duplamente degenerado E_g vibra na direção do eixo-c. O modo B_{1g} consiste na rotação dos átomos de oxigénio em

torno do eixo-c, com os 6 átomos de oxigênio a participarem na vibração [16]. Uma representação esquemática dos deslocamentos atômicos para os modos ativos em Raman está ilustrada na Figura 7 e um espectro de Raman característico do SnO₂ encontra-se ilustrado na Figura 8 [39].

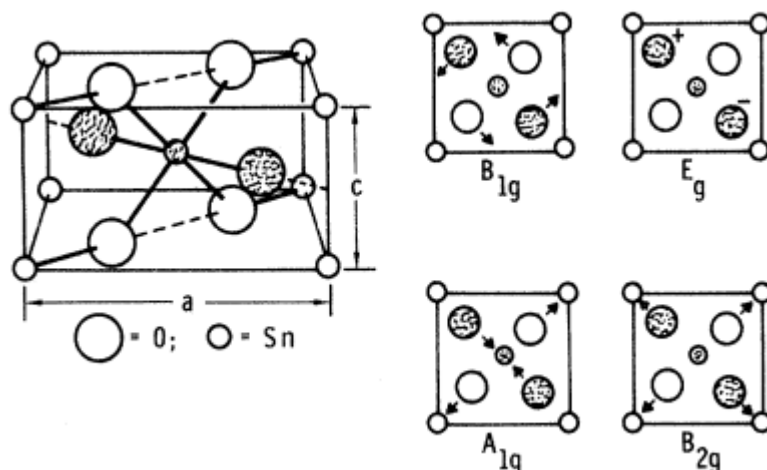


Figura 7- Estrutura do SnO₂ e representação esquemática do deslocamentos para $q \approx 0$ para os modos ativos em Raman, vistos ao longo do eixo-c [40].

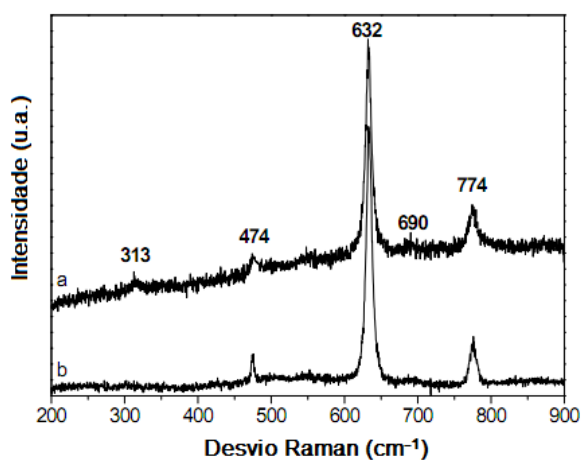


Figura 8- Espectros típicos de Raman de amostras de SnO₂ crescidas por evaporação térmica obtidos à temperatura ambiente sob excitação com a linha verde de um laser de Ar⁺ (514,5 nm). Adaptado de [39].

As Tabelas 1 e 2 resumem algumas das propriedades físicas fundamentais do SnO₂ reportadas na literatura, sendo que na tabela 1 realiza-se uma comparação entre duas matrizes óxidas de ZnO e de SnO₂ que são facilmente sintetizadas pelo método de deposição de fluxo assistida por laser (LAFD).

Tabela 1 – Comparação de algumas propriedades físicas entre dois tipos de TCOs, óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho (SnO₂). Adaptado de [16, 41] .

Propriedades	ZnO	SnO ₂
Mineral	Zincite	Cassiterite
Abundância na crosta terrestre (ppm)	132	40
Estrutura Cristalina	Hexagonal, wurzite	Tetragonal, rútilo
Grupo Espacial	P6 ₃ mc	P4 ₂ mm
Constantes de rede (nm)	$a = 0,325$ $b = 0,5207$	$a = 0,474$ $b = 0,319$
Densidade (g.cm ⁻³)	5,67	6,99
Dureza de Mohs	4	6,5
Coefficiente expansão térmica (300K) [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	c: 2,92 ⊥c: 4,75	c: 3,7 ⊥c: 4,0
Ponto de fusão (°C)	1975	1630
Ponto de Ebulição (°C)	2360	1800-1900
Ponto de fusão do metal (°C)	420	232
Energia de formação (eV)	3,6	6,0
Energia de gap (eV)	3,4	3,6
Constante dielétrica estática	c: 8,75 ⊥c: 7,8	c: 9,6 ⊥c: 13,5
Massa efetiva dos elétrons de condução (computacional)	c: 0,58 0,59 ⊥c: 0,6 0,59	c: 0,20 ⊥c: 0,26
Dopantes extrínsecos de tipo-n comuns	H, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl	Sb, F, Cl

Tabela 2 – Modos vibracionais do SnO₂ de acordo com o reportado na literatura. Adaptado de [16].

Ref.	A _{1g} (cm ⁻¹)	B _{2g} (cm ⁻¹)	B _{1g} (cm ⁻¹)	A _{2g} (cm ⁻¹)	E _g (cm ⁻¹)	A _{2u} (TO) (cm ⁻¹)	A _{2u} (LO) (cm ⁻¹)	B _{1u} (cm ⁻¹)	E _u (TO) (cm ⁻¹)	E _u (LO) (cm ⁻¹)
[42]	638	782	100	398	476	477	705	140 505	244 293 618	276 366 710
[43]						465	704		243 284 605	273 368 757
[40]	634	776	123		475					

3. Metodologia de Crescimento

O SnO_2 é um material que pode ser crescido/sintetizado por várias técnicas experimentais, tais como, CVD[23], *sputtering* [44], método hidrotérmico [45], sol-gel [25], entre outros.

Neste trabalho foram crescidos, pela primeira vez, nanocristais de SnO_2 depositados num substrato de silício, através da técnica de deposição de fluxo assistida por laser (*laser assisted flow deposition*), LAFD. A técnica tem sido utilizada com sucesso no crescimento de nanoestruturas de outros TCO's, nomeadamente aqueles dos que apresentam pontos de fusão e ebulição próximos, como é o caso do ZnO [10]. Dadas as características análogas do SnO_2 (ver Tabela 1) este material foi, então, o escolhido para o procedimento de síntese e posterior dopagem.

Neste trabalho foram preparadas e estudadas amostras de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:Eu}$, tendo também sido preparados precursores de $\text{SnO}_2\text{:Pr}$. Para as amostras de SnO_2 foi utilizado óxido de estanho (IV) da Aldrich com 99,9% de pureza, tendo sido posteriormente preparadas duas misturas: a primeira composta em 97% mol por SnO_2 e 3% mol Eu_2O_3 (foi utilizado óxido de európio (III) da Aldrich com 99,9% de pureza); a segunda composta por 97% mol SnO_2 e 3% mol Pr_2O_3 (foi utilizado óxido de praseodímio (III,IV) da Aldrich com 99,9% de pureza). Todas as composições foram sujeitas a mistura e moagem num moinho de bolas em 3 ciclos de 30 min a 200 rpm.

Após a preparação da mistura procedeu-se à extrusão dos precursores, para a qual foi necessário misturar o pó com PVA (álcool polivinílico, Merck), o qual serve de ligante para aglomerar os pós e permitir o processo de extrusão. Este processo consiste na formação de cilindros de diâmetro de 1,75 mm pela compressão do material através de um orifício circular. Na Figura 9 encontra-se uma fotografia dos precursores que apresentam diferentes tonalidades a olho nu dependendo do dopante utilizado.

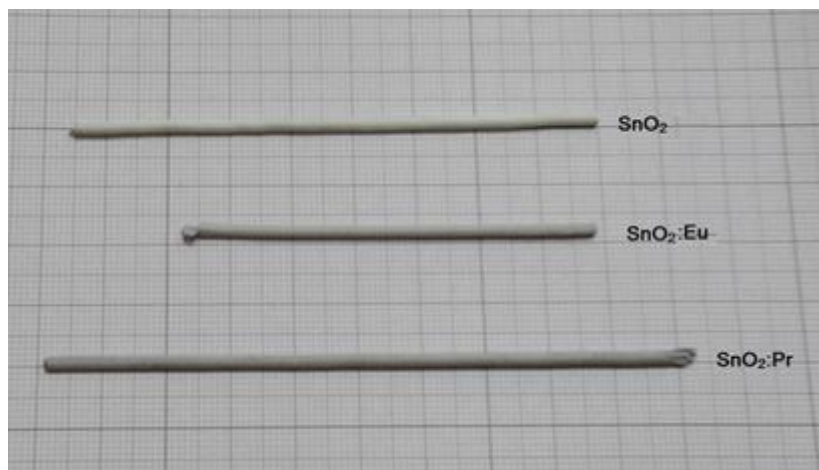


Figura 9- Fotografias dos precursores de SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ e $\text{SnO}_2:\text{Pr}$

Para a síntese e deposição do SnO_2 no substrato de Si, utiliza-se uma câmara de crescimento de um sistema de LFZ (*laser floating zone*) modificada que inclui um laser CO_2 de 200 W (Spectron, $\lambda=10,6 \mu\text{m}$) acoplado a uma configuração ótica refletiva que dá origem a um feixe laser em forma de coroa circular. O feixe laser ao incidir no topo do precursor utilizado como alimentação (cujo movimento é controlado por um motor) promove a evaporação do material e posterior condensação e deposição no substrato de silício que se encontra num suporte superior, Figura 10 [46].

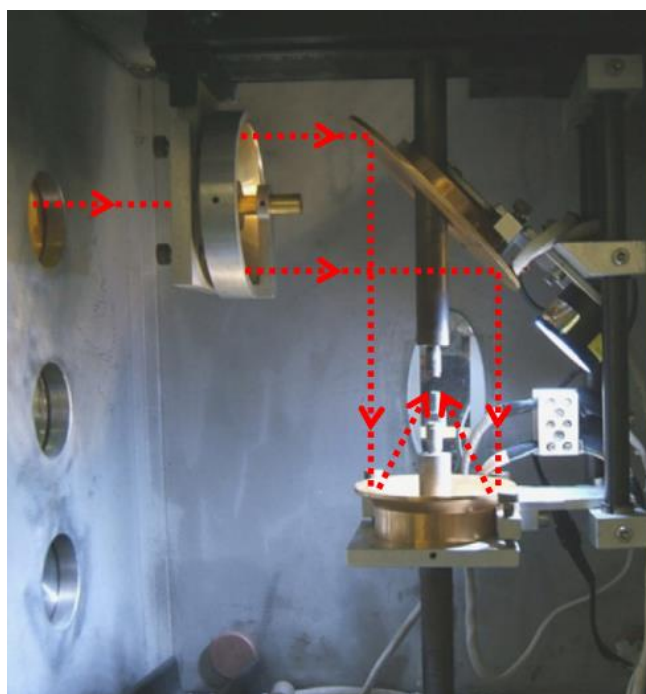


Figura 10-Fotografia da câmara de crescimento com desenho do percurso ótico do feixe do laser [47].

Como já foi referido, as amostras utilizadas neste trabalho foram depositadas num substrato de silício à pressão atmosférica sendo que se mantiveram fixos alguns dos

parâmetros de crescimento, nomeadamente a distância entre substrato e o precursor, as velocidades de rotação do substrato (v_s) e do precursor (v_p). O substrato encontrava-se fixo na mesma posição durante todo o processo. Para se manter a evaporação constante do material, adotou-se uma velocidade de alimentação do precursor de 100 mm/h. O parâmetro variável em estudo foi a potência do laser, tendo-se utilizado 25 W, 30 W e 35 W, sendo que numa primeira tentativa se aumentou lentamente a potência de forma a determinar qual o valor mínimo necessário para começar a haver evaporação, tendo-se observado que aos 20 W para todas as composições se iniciava o processo.

Posteriormente, realizou-se um tratamento térmico superficial por laser em amostras selecionadas. O laser utilizado foi de Nd:YAG, $\lambda=1064$ nm acoplado a uma cabeça galvanométrica, sendo o diâmetro do feixe de 4 mm. Utilizou-se um padrão em serpentina que abrangesse a totalidade da amostra (10×10 mm²) com distância entre as pistas de 0,68 mm. A amostra encontrava-se a 16 cm da lente da cabeça galvanométrica (distância focal) e foi sujeita a tratamento térmico durante 15 min com uma velocidade de 1,5 m/s e corrente de 20 A. A amostra encontrava-se colocada sobre uma placa de aquecimento, sendo que, o substrato foi aquecido até 300 °C antes da exposição ao laser.

Este tratamento térmico foi realizado de forma a tentar melhorar a adesão do filme depositado ao substrato, uma vez que apesar de se conseguir depositar uma boa quantidade de material no substrato este era facilmente removido pois não havia ligação ao substrato nem coesão entre as partículas de SnO₂. Paralelamente, pretende-se também analisar os efeitos do tratamento térmico na morfologia e propriedades óticas das amostras produzidas. Na literatura [48] encontra-se descrita a utilização de tratamentos térmicos com laser em amostras de SnO₂ dopadas com antimónio depositadas por RF-*sputtering* em substratos de sílica com o objetivo de corrigir parâmetros na camada sensível ao gás, necessário para a construção de sensores, tendo sido obtidos grãos de menor tamanho nas amostras com tratamento por laser na ordem dos 6,5-8,9 nm.

Das várias amostras crescidas, por limitações de tempo de execução da dissertação, a ênfase da caracterização apresentada no capítulo 5, é colocada nas amostras não dopadas e intencionalmente dopadas com Európio.

4. Técnicas Experimentais

As amostras sintetizadas pelo processo descrito no capítulo anterior foram caracterizadas de modo a obter informação quanto à sua estrutura cristalina, morfologia e propriedades luminescentes.

A estrutura cristalina das amostras produzidas foi avaliada pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de Raman. Na primeira destas técnicas são utilizados fótons de elevada energia, raios-X, que quando interagem com um dado material são dispersos em várias direções pela nuvem de eletrões dos átomos. Quando os átomos estão arranajados numa estrutura cristalina periódica dão lugar à observação de máximos de interferência resultantes da interferência construtiva dos fótons dispersos pelos eletrões dos átomos localizados em posições regulares da rede. Estes máximos de interferência, correspondem ao fenómeno da difração de raios-X descrita pela lei de Bragg [49] que fornece a condição para que haja difração a partir de um conjunto de planos paralelos entre si, ou seja, quando o feixe incidente é disperso pelo arranjo periódico (Figura 11) observa-se interferência construtiva dos feixes dispersos quando a diferença de percurso for igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda [50]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad \text{eq.(1)}$$

Na equação anterior, d_{hkl} é a distância interplanar (com hkl os índices de Miller dos planos cristalinos), θ é o ângulo de Bragg, e λ o comprimento de onda dos raios-X utilizados, que é da ordem de grandeza da distância interatômica, sendo assim adequados para a identificação de fenómenos de difração nas estruturas cristalinas.

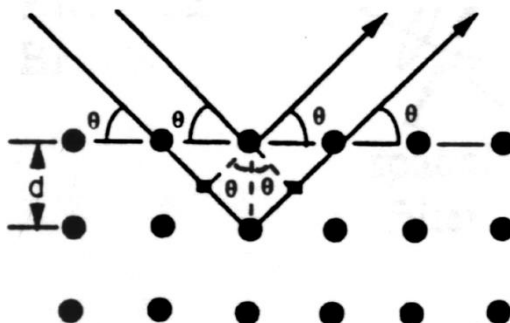


Figura 11- Representação esquemática do fenómeno de difração de raios-X num material cristalino Adaptado de [51].

Os difratogramas obtidos experimentalmente correspondem a varrimentos em 2θ , obtidos com a linha k_α de um alvo de cobre, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, utilizando para o efeito o sistema PANalytical X'Pert PRO instalado no Departamento de Materiais da Universidade de Aveiro. A indexação dos máximos de difração foi realizada recorrendo à base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e após a sua identificação foram determinados os parâmetros de rede a e c da estrutura tetragonal rútilo do SnO_2 . Para este tipo de estrutura a dependência da distância interplanar com os índices de Miller, hkl , é dada por [50]:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad \text{eq.(2)}$$

A técnica de espectroscopia de Raman, também não destrutiva permite, de forma análoga, obter informação sobre a estrutura cristalina das amostras em análise a partir do reconhecimento dos modos de vibração ativos em Raman, que são característicos dos diferentes tipos de materiais [52].

A técnica baseia-se também no fenómeno de dispersão de fotões, sendo tipicamente utilizados fotões monocromáticos na excitação com energia no ultravioleta, visível ou infravermelho. Quando estes fotões interagem com a substância a analisar parte da radiação é dispersa de forma elástica (dispersão de Rayleigh, na qual a frequência (energia) dos fotões antes e após a dispersão é a mesma) ou não elástica (dispersão de Brillouin e dispersão Raman, na qual ocorre alteração da frequência (energia) dos fotões após a dispersão). A interação dos fotões incidentes com fonões óticos designa-se por dispersão Raman, enquanto a interação com fonões acústicos resulta no espalhamento de Brillouin [53]. No caso de amostras cristalinas a dispersão de Raman manifesta-se como um conjunto de bandas que ocorrem a frequências discretas, superiores e inferiores à frequência da radiação incidente. A diferença de frequências (energia) entre o fóton incidente e disperso corresponde às frequências (energias) dos modos de vibração da rede e fornecem informação sobre a estrutura das amostras em análise uma vez que são características de cada material. As ressonâncias a frequências mais baixas do que as da radiação incidente são chamadas de bandas de Stokes ($\nu_i - \nu_{\text{vib}}$) e as ressonâncias a frequências mais altas são chamadas de bandas de anti-Stokes ($\nu_i + \nu_{\text{vib}}$), como ilustrado na Figura 12 [52].

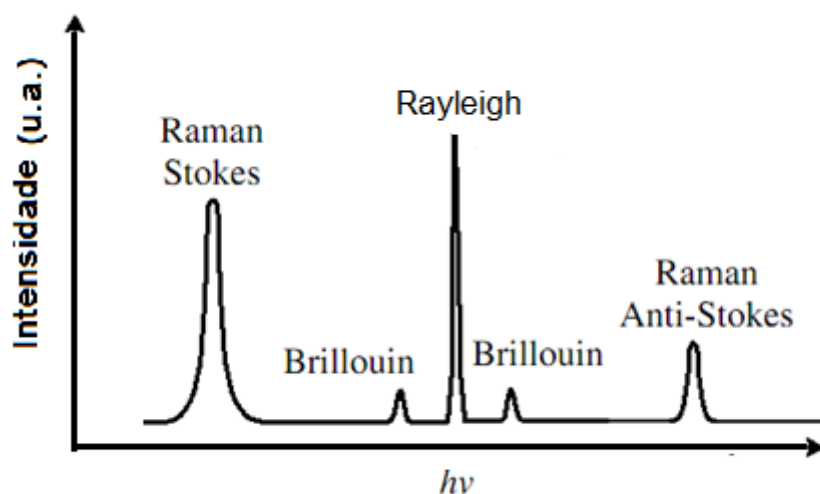


Figura 12 - Diagrama esquemático de um espectro de Raman, com representação das bandas de Stokes e anti-Stokes. Apresenta-se ainda a dispersão de Rayleigh e dispersão de Brillouin. Adaptado de [53].

As medidas experimentais de espectroscopia de Raman das amostras em estudo neste trabalho foram realizadas no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Utilizou-se o sistema HR800 (Horiba Jobin-Yvon) tendo como fonte de excitação a linha 442 nm de um laser de He-Cd. Os espectros foram realizados à temperatura ambiente e em geometria de retrodispersão.

A morfologia das amostras produzidas por LAFD e sujeitas a tratamento térmico assistido por laser foi avaliada utilizando a técnica de microscopia eletrónica de varrimento, SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*. As nano/microestruturas de SnO₂ produzidas foram analisadas no sistema Hitachi SU-70 existente no Departamento de Materiais da Universidade de Aveiro. Com esta técnica, a superfície das amostras foi irradiada com um feixe de eletrões que efetua um varrimento sobre a mesma. A interação do feixe com a amostra produz vários sinais, entre os quais: eletrões secundários (permitem a obtenção de imagens a alta resolução), eletrões retrodispersos (respondem à composição, topografia, cristalografia e ao contraste magnético), raios-X característicos (identificam os átomos presentes), fótons (catodoluminescência) e eletrões de Auger (contém a mesma informação que os raios-X característicos). No caso das amostras em estudo a topografia foi analisada com base nas micrografias obtidas por eletrões secundários [54].

Para além da caracterização das propriedades morfológicas e estruturais, foram realizadas medidas experimentais de espectroscopia ótica com o objetivo de identificar o

hiato energético do material produzido e dos centros óticamente ativos nas amostras não dopadas e dopadas. O hiato energético de materiais transparentes é frequentemente investigado utilizando técnicas espectroscópicas como a absorção ótica, transmissão e refletividade. No caso de materiais com superfície rugosas e irregulares a técnica de reflexão difusa é vastamente utilizada nesta determinação. O hiato energético das amostras produzidas foi assim medido à temperatura ambiente por refletância difusa, utilizando para o efeito uma esfera integradora de 60 mm de diâmetro, na qual a luz incidente na amostra é dispersa em todas as direções [55]. Esta luz refletida pela amostra é então coletada por um detector usando a esfera revestida (sulfato de bário).

Os estudos de fotoluminescência foram realizados num sistema SPEX 1704 sob excitação laser com fótons de 325 nm ($\sim 3,8$ eV) de comprimento de onda (laser He-Cd). A luz de excitação incide na amostra em análise e a luminescência da mesma é dispersa pelo monocromador de varrimento SPEX 1704 que possui uma rede de difração de 1200 linhas/mm, sendo posteriormente coletada num fotomultiplicador. Os espectros apresentados neste trabalho encontram-se corrigidos à resposta espectral e ótica do sistema utilizado. A emissão das amostras preparadas por deposição de fluxo assistida por laser e tratadas termicamente foi estudada em função da temperatura, no intervalo entre 14 K e a temperatura ambiente, com a finalidade de explorar os efeitos da temperatura na extinção térmica da luminescência. À temperatura ambiente realizou-se também, numa das amostras, medidas da dependência da emissão com a densidade de excitação de modo a estabelecer hipóteses para o modelo de recombinação de uma das bandas de luminescência registadas. Durante a execução experimental foi também explorada a técnica de excitação da luminescência com o objetivo de identificar quais os mecanismos preferenciais de excitação dos centros óticos, mas a baixa intensidade de emissão dos mesmos não permitiu esta caracterização.

5. Resultados Experimentais e Discussão

Amostras de SnO₂

De acordo com a metodologia descrita no capítulo 3 foram crescidas 4 amostras não dopadas intencionalmente. Os detalhes experimentais das amostras estão especificados na Tabela 3, sendo que uma das amostras, A1, foi posteriormente submetida ao tratamento térmico superficial assistido por laser.

Tabela 3 – Características das amostras de SnO₂ crescidas por LAFD.

Amostra	Distância do precursor ao substrato (mm)	Velocidade angular do substrato (rpm)	Velocidade angular do precursor (rpm)	Velocidade linear do precursor (mm/h)	Potência do laser de CO ₂ (W)
1 A1	5	5	5	100	30
2 A2					25
3 A3					35
4 A4					20

Após o processo de síntese as amostras não dopadas intencionalmente foram caracterizadas com as técnicas experimentais descritas no capítulo precedente. A Figura 13 ilustra o difratograma de raios-X da amostra A3, sintetizada com a maior potência do laser de CO₂, como indicado na Tabela 3. Independentemente da potência do laser utilizada e/ou posterior tratamento térmico assistido por laser, não se identificaram alterações adicionais ao difratograma da Figura 13 - Difratograma típico das amostras de SnO₂ caracterizadas na Tabela 3. Figura 13.

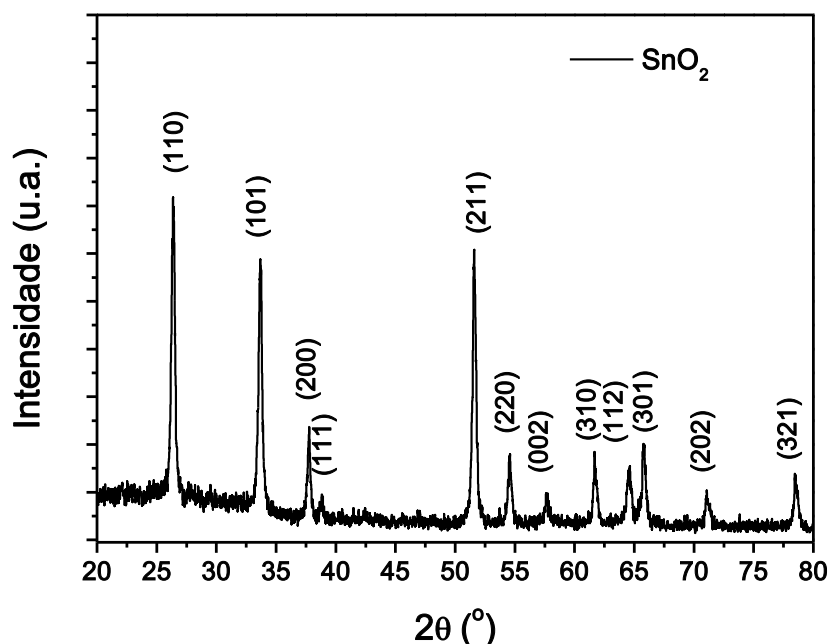


Figura 13 - Difratoograma típico das amostras de SnO₂ caracterizadas na Tabela 3.

A Figura 13 evidencia um conjunto de máximos de difração correlacionados com a presença do material cristalino, sendo que a indexação destes máximos de difração observados experimentalmente através dos dados padronizados de centros internacionais de difração (base de dados, JCPDS) indica que o material corresponde à estrutura tetragonal rútilo do SnO₂. As amostras assim produzidas não evidenciam fases secundárias, ou seja, o material policristalino crescido sob as condições referidas é monofásico. Os parâmetros de rede a e c do SnO₂ crescido por LAFD foram calculados através das eqs. (1) e (2) apresentadas no capítulo 3, tendo-se obtido os valores de $a = 4,75 \text{ \AA}$ e $c = 3,19 \text{ \AA}$, próximos dos valores reportados na literatura para a estrutura rútilo do SnO₂ [14, 16] previamente descritos no capítulo 2 (ver Tabela 1).

A estrutura tetragonal tipo rútilo do óxido de estanho produzido por LAFD foi corroborada através de técnicas complementares, nomeadamente, através da espectroscopia de Raman. Os espectros apresentados na Figura 14 correspondem aos modos de vibração ativos em Raman observados nas amostras em estudo à temperatura ambiente e em geometria de retrodispersão como descrito no capítulo 4.

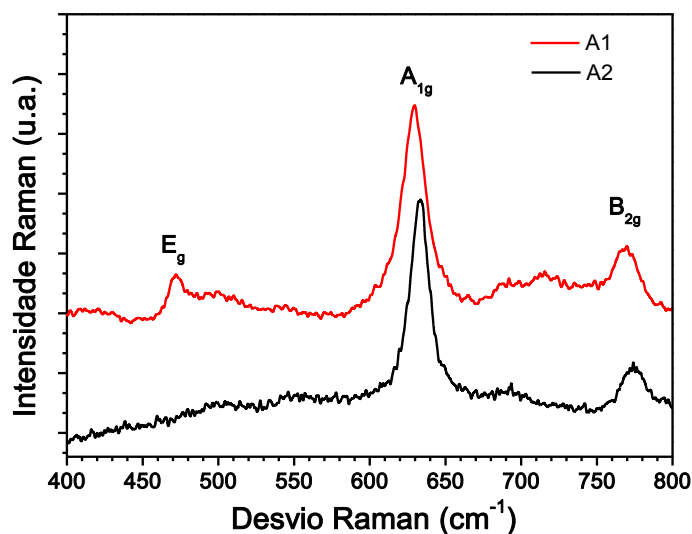


Figura 14- Espetros de Raman para as amostras A1 (linha a vermelho) e A2 (linha a preto) obtidos à temperatura ambiente em geometria de retrodispersão, utilizando como fonte de excitação a linha 442 nm de um laser de He-Cd.

Como discutido no capítulo 2, para esta estrutura são esperados 4 modos de vibração ativos em Raman: 3 modos não degenerados: A_{1g} , B_{1g} e B_{2g} e o modo E_g duplamente degenerado. Na gama em estudo é possível identificar os modos E_g , A_{1g} e B_{2g} localizados a 475 cm^{-1} , 634 cm^{-1} e 776 cm^{-1} . Os valores observados experimentalmente para as ressonâncias vibracionais são próximos dos documentados na literatura [38, 39, 45] e o espectro é análogo ao da Figura 8, capítulo 2. Tal como na caracterização por difração raios-X não foram identificadas fases adicionais para além do SnO_2 como se constata da Figura 14 pela ausência de modos vibracionais adicionais.

A morfologia das amostras de SnO_2 produzidas por LAFD foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento, apresentando-se nas Figuras 15 e 16 as micrografias da amostra A1 antes e após o tratamento térmico assistido por laser, respetivamente.

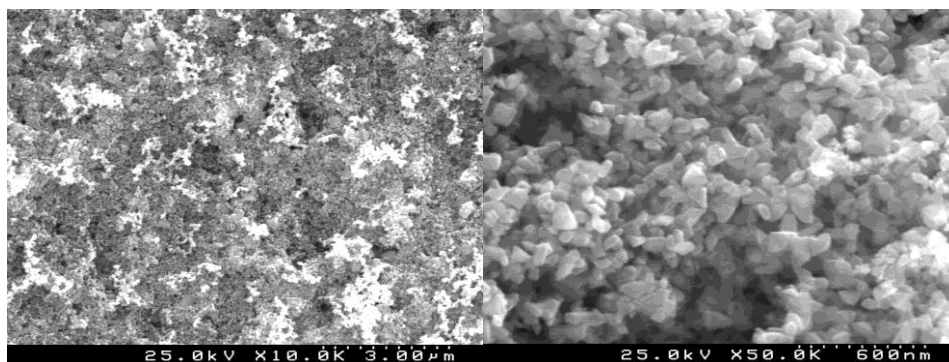


Figura 15 – Imagens obtidas por SEM da amostra A1 crescida com uma potência do laser de 30 W.

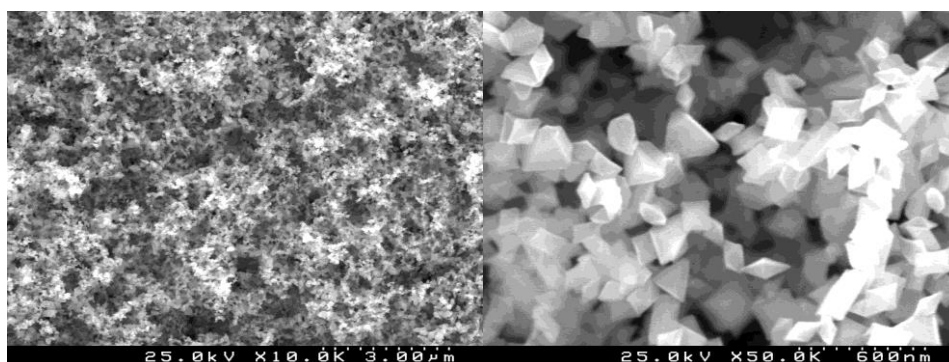


Figura 16- Imagens obtidas por SEM da amostra A1 sujeita a posterior tratamento térmico superficial com laser.

A natureza policristalina das amostras produzidas por LAFD é evidente nas micrografias apresentadas. Os grãos têm uma forma poliédrica, nomeadamente um hábito bipiramidal, típico do SnO_2 [56]. Os cristais apresentam um tamanho bastante uniforme, sendo o valor médio próximo dos 60 nm. A amostra sujeita a tratamento térmico superficial com laser sofreu um aumento significativo no tamanho médio de grão (~150 nm), como se pode observar por comparação direta entre as imagens das Figuras 15 e 16 ambas com uma ampliação a 50 000x. Após o tratamento superficial com laser, o hábito prismático é mais evidente revelando os cristais faces e arestas muito bem desenvolvidas. As imagens de SEM não revelam contudo qualquer tipo de ligação entre os cristais, o que significa que o tratamento superficial com o laser apenas conduziu a um aumento do tamanho médio de grão, não promovendo coesão entre os cristais.

O hiato energético das amostras sintetizadas foi determinado à temperatura ambiente por medidas de refletância difusa. O gráfico da Figura 17 representa os resultados típicos obtidos para as amostras de SnO_2 representados em absorvância.

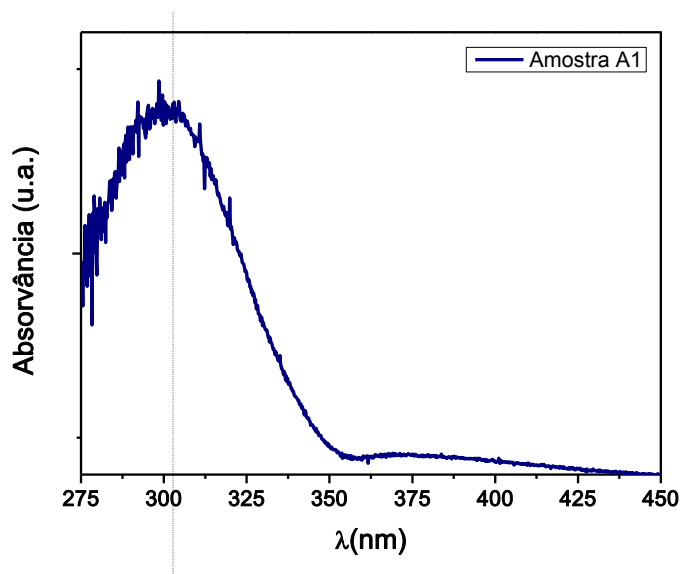


Figura 17 – Espectro típico da absorvância obtido à temperatura ambiente para amostras de SnO_2 crescidas por LAFD. O espectro ilustrado na figura corresponde ao da amostra A1.

A figura evidencia que as amostras de SnO_2 possuem um limiar de absorção próximo dos 355 nm, aproximadamente 3,5 eV, aumentando para maiores energias. O máximo de absorção ocorre a 302 nm, ou seja perto dos 4,0 eV. A observação do máximo de absorção nesta região espectral está em conformidade com o descrito no capítulo 2. De facto, e embora o valor mais comum citado na literatura para o hiato direto do SnO_2 corresponda a 3,6 eV [5, 57] o efeito de Burstein-Möss [16, 20, 21] e a coleção da radiação absorvida segundo diferentes orientações de polarização do campo elétrico conduz a desvios significativos no hiato energético (cerca de 350 meV para maiores energias). Tipicamente, a primeira situação é esperada em amostras com elevada concentração de portadores, normalmente observado em amostras fortemente dopadas. Embora as amostras de SnO_2 em estudo não tenham sido intencionalmente dopadas durante a síntese, não podemos descartar como possível hipótese a presença de contaminantes ou defeitos intrínsecos superficiais que possam dar lugar a este comportamento. Por outro lado, não foram realizados estudos em função da polarização pelo que a natureza do desvio para maiores energias do hiato energético não pode, de momento, ser atribuído a um outro fenómeno com exatidão.

A presença de defeitos no material é facilmente inferida pelos espectros de luminescência apresentados na Figura 18 obtidos à temperatura ambiente excitando as amostras com fótons de 325 nm (na subida da *edge* de absorção). Independentemente das condições de síntese e tratamento térmico descritas na Tabela 3 todas as amostras não dopadas intencionalmente apresentavam os mesmos centros óticos (embora com

intensidades diferentes) e o mesmo comportamento descrito nos parágrafos subsequentes. Sob as condições de excitação utilizadas e à temperatura ambiente a emissão das amostras é dominada por uma banda larga não estruturada centrada sensivelmente a 670 nm (1,85 eV), cujo máximo de emissão se mantém constante em função da variação da densidade de excitação, como se ilustra na Figura 18.

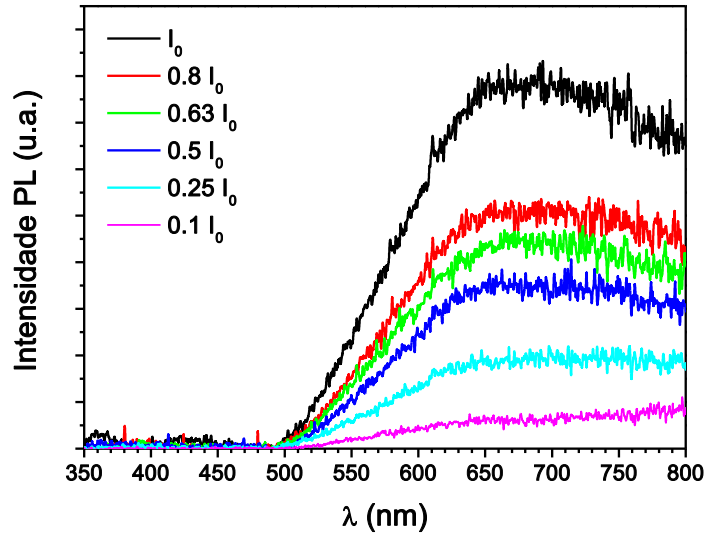


Figura 18 – Espectros típicos de fotoluminescência de amostras de SnO₂, à temperatura ambiente sob excitação com fótons de 325 nm (linha de um laser de He-Cd). Os espectros apresentados foram obtidos para a amostra A1 sob diferentes densidades de excitação,

A realização de medidas de fotoluminescência em função da densidade de excitação constitui uma das metodologias de espectroscopia ótica de interesse no reconhecimento dos modelos de recombinação dos centros óticos. Em particular, esta análise é particularmente importante para determinar se o caráter da emissão é ou não compatível com uma recombinação de pares dador-aceitador (DAP) na qual, após a excitação banda a banda, o eletrão capturado por uma impureza dadora recombina com um buraco capturado por uma impureza aceitadora a uma energia expressa, de modo simplificado por [58]:

$$h\nu = E_{gap} - (E_A + E_D) + \frac{q^2}{k_s \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad \text{eq.(3)}$$

onde E_{gap} corresponde à energia do hiato energético do semiconductor, E_d e E_a traduzem a energia de ligação do eletrão ao dador e do buraco ao aceitador e o termo que depende em r^{-1} representa a contribuição da interação de Coulomb entre os dadores e aceitadores ionizados, sendo r a distância de separação entre os dadores e aceitadores na rede. A Figura 19 ilustra uma representação esquemática deste modelo de recombinação [58] :

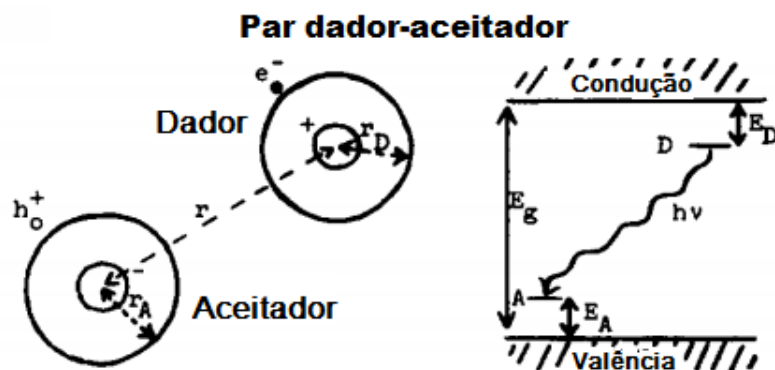


Figura 19-Representação esquemática da interação entre impurezas dadoras e aceitadoras e dependência da energia de recombinação com a separação r . Adaptado de [58].

A dependência da energia de recombinação de uma emissão de pares dador-aceitador com a distância de separação entre dadores e os aceitadores na rede possui consequências que são medidas espectralmente, uma vez que a probabilidade de recombinação radiativa depende da sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco, sendo esta maior para pares próximos e menor para pares distantes. Consequentemente, o tempo de vida da recombinação é maior para pares distantes e menor para pares próximos, sendo possível distinguir este tipo de modelo de recombinação através de uma análise temporal da luminescência. De igual modo, o estudo da dependência com a densidade de excitação pode revelar efeitos de saturação na recombinação de pares distantes, sendo possível observar desvios no máximo de emissão para maiores energias [58] que, como se ilustra na Figura 18 não foram identificados no centro ótico em estudo centrado a 670 nm permitindo sugerir que esta banda de luminescência não se comporta como uma recombinação DAP. De modo a concretizar esta hipótese, determinou-se a dependência da intensidade integrada da emissão vermelha em função da densidade de excitação que se apresenta na Figura 19.

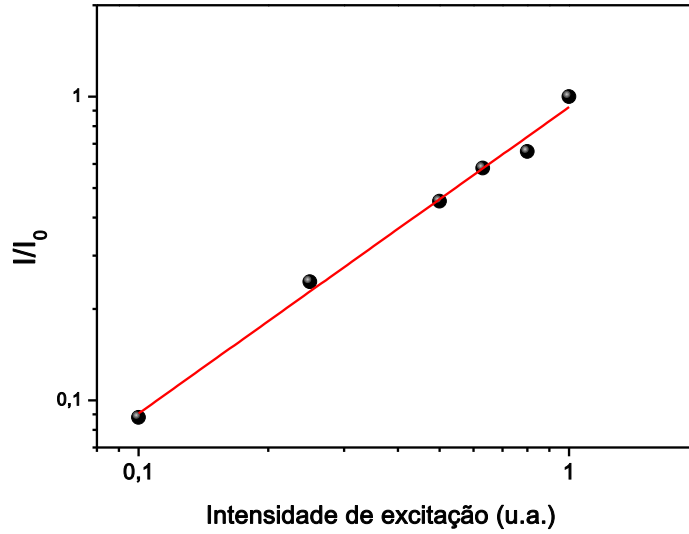


Figura 20 - Gráfico da intensidade integrada da banda no vermelho em função da potência de excitação com ajuste a uma lei de potências.

O resultado evidencia uma dependência segundo uma lei de potências $I \sim P^k$, onde I é a intensidade integrada, P a potência do laser e $k=1$, o declive unitário no gráfico log-log (Figura 20). O valor de k varia consoante o modelo de recombinação podendo tomar valores entre 0 e 2 [59]. Para o caso de uma recombinação DAP são esperados valores de k inferiores à unidade [59] e, consequentemente, o valor unitário encontrado no estudo da banda vermelha corrobora que a natureza da recombinação não siga um comportamento DAP. Os mesmos autores [59] reportaram que dependências de k entre 1 e 2 devem ser associadas a modelos de recombinação excitónica, sejam elas associadas à recombinação de excitões livres ou ligados. Deste modo, as observações experimentais do comportamento da banda vermelha, sugere que a mesma seja de natureza excitónica. Embora a terminologia de excitões livres e excitões ligados tenha sido abordada no capítulo 2, a mesma carece de uma análise mais aprofundada. Quando um semiconductor puro é excitado com fótons de energia superior ou igual ao hiato energético do material promove-se a passagem de um eletrão da banda de valência para a banda de condução e a criação destes pares eletrão-lacuna que se atraem mutuamente pela interação de Coulomb corresponde a um “pseudo-átomo” de hidrogénio modelado pela constante dielétrica do material. A recombinação radiativa desta excitação elementar do cristal ocorre a energias ligeiramente inferiores à do hiato energético, sendo expressa por [53]:

$$h\nu = E_{gap} - E_x \quad \text{eq.(4)}$$

onde E_{gap} é a energia de hiato e E_x é a energia de ligação do excitão livre (energia necessária para a ionização do sistema elétron-buraco). Para a maior parte dos semicondutores puros, este tipo de recombinação é apenas observado a baixas temperaturas dado que as energias de ligação são comparáveis à energia térmica à temperatura ambiente (~ 25 meV). O ZnO é um caso particular, que apresenta $E_x = 60$ meV [60] e no caso do SnO₂ a energia de ligação do excitão tem sido reportada como $E_x = 32$ meV [61, 62]. A recombinação de excitões ligados é frequentemente observada em materiais menos puros. De facto, os excitões livres podem ser capturados pelo potencial perturbador de defeitos de impurezas dadoras ou aceitadoras (neutras ou ionizadas) conduzindo à formação de excitões ligados a defeitos. Neste caso a energia da recombinação é expressa por [58]:

$$h\nu = E_{FX} - E_{lig} \quad \text{eq.(5)}$$

onde E_{FX} é a energia de recombinação do excitão livre (eq. 4) e E_{lig} é a energia de ligação do excitão ligado.

Torna-se assim evidente que uma análise concisa dos centros opticamente ativos num dado semiconductor requer um estudo a baixas temperaturas. Na Figura 21 ilustra-se um espectro típico registado a 14 K das amostras de SnO₂ caracterizadas na Tabela 3, obtido sob excitação com fotões de 3,8 eV.

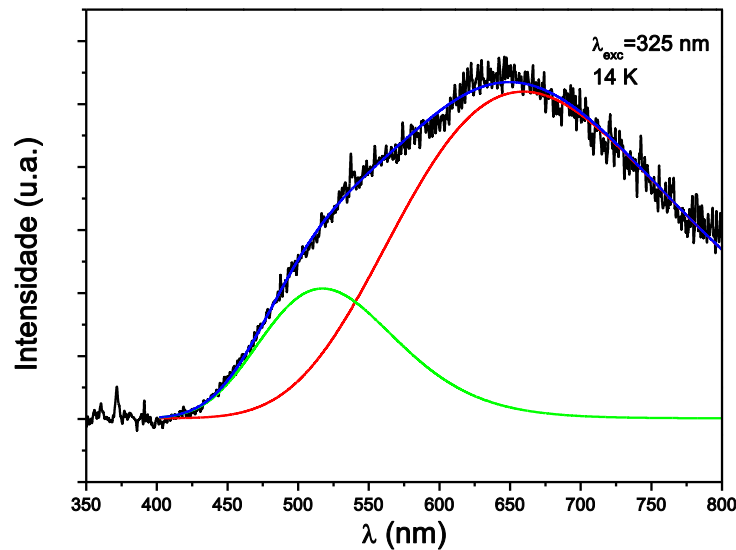


Figura 21- Espectro de fotoluminescência obtido a 14 K para a amostra A1 onde se pode observar a separação da emissão global em duas gaussianas devido à sobreposição da emissão no verde e vermelho.

A baixa temperatura e na região de menores comprimentos de onda (maiores energias), próximo do limiar de absorção do semiconductor, apenas se salienta uma linha próximo de 3,33 eV (~ 371 nm) que alguns autores associam a transições de excitações ligados a dadores neutros [63], também ilustrada na Figura 4 em trabalhos antecessores [18, 23]. Contudo, as amostras em estudo exibem como luminescência dominante uma larga banda não estruturada que varre a região espectral do ultravioleta ao infravermelho. A presença de bandas de emissão análogas tem sido reportada na literatura em monocristais, filmes finos, materiais policristalinos sinterizados e nanocristais [ver Figura 4 [18, 22, 23, 35, 61, 63-65] e a sua natureza continua a ser motivo de debate pela comunidade científica. O estudo da dependência da emissão das nossas amostras com a temperatura apresentada na Figura 22, colocou em evidência que a banda corresponde à sobreposição espectral de dois centros emissores: um centrado a $\sim 2,4$ eV (~ 516 nm) na região verde e outro a $\sim 1,85$ eV (~ 670 nm) na região vermelha. A intensidade da emissão verde decresce rapidamente com a temperatura sendo praticamente impossível de detetar a partir de cerca de ~ 100 K como se visualiza na Figura 22. Deste modo, a altas temperaturas a única emissão observada é a emissão vermelha, sobre a qual foi feito o estudo da densidade de excitação apresentado previamente. Para o ajuste a duas gaussianas da Figura 21 considerou-se então o ajuste à banda vermelha de alta temperatura e a sobreposição com a luminescência verde detetada entre 14 K e 100 K. O andamento das intensidades integradas dos dois centros em função da temperatura está ilustrado na Figura 23.

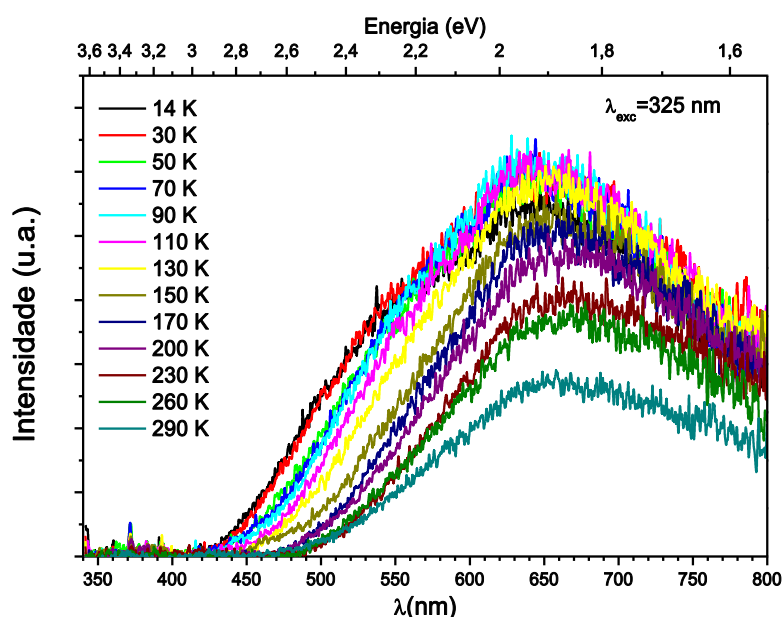


Figura 22 – Espectros típicos de fotoluminescência de amostras de SnO_2 crescidas por LAFD obtidos em função da temperatura sob excitação com fótons de 325 nm.

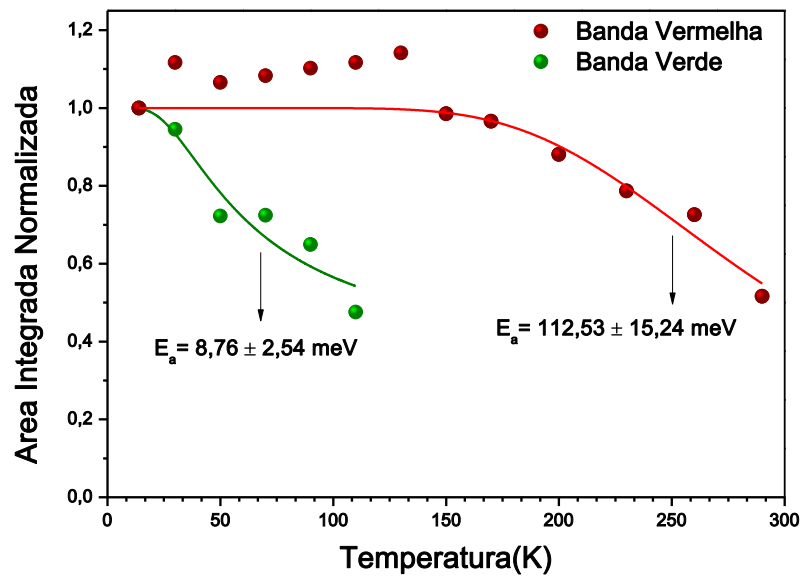


Figura 23- Gráfico das intensidades integradas dos dois centros óticos em função da temperatura com ajuste e respectivos valores de energia de ativação indicados.

Assim como o estudo da densidade de excitação é importante na caracterização de modelos de recombinação, nas experiências de fotoluminescência, o estudo da dependência da intensidade da mesma com a temperatura é particularmente relevante na análise da ocupação térmica dos estados disponíveis [66]. Por exemplo, à medida que se aumenta a temperatura da amostra, e consequentemente a energia térmica, os excitões ligados a defeitos superficiais (que induzem níveis de energia nas proximidades do hiato energético) dissociam-se, reduzindo a intensidade das bandas de emissão relacionadas com este tipo de defeitos [66]. A extinção térmica da luminescência (*thermal quenching*) de um dado centro ótico, que traduz a diminuição da eficiência da emissão à medida que aumenta a temperatura da amostra, pode ser descrita, de forma qualitativa através do digrama de coordenada configuracional considerando para o efeito dois estados eletrónicos (Figura 24).

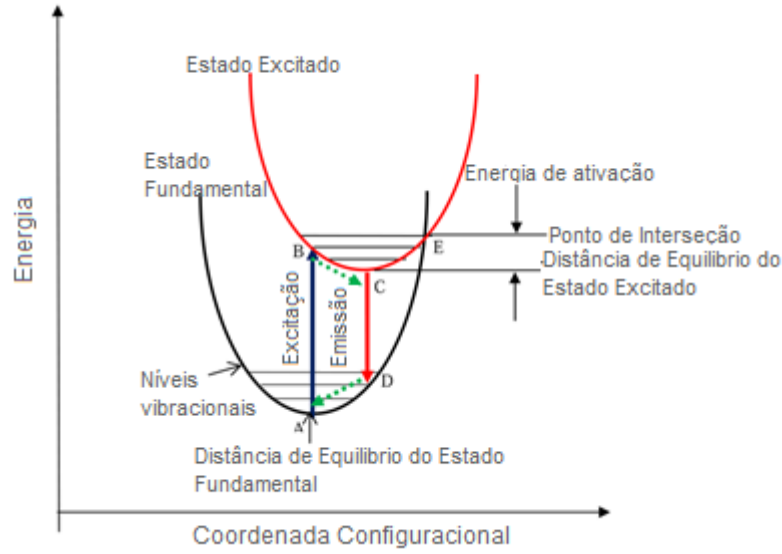


Figura 24 - Diagrama de coordenada configuracional. Adaptado de [67].

No processo, descrito classicamente pelo modelo de Mott-Seitz [28, 68], ocorrem caminhos de relaxação não radiativos que competem com a recombinação radiativa, conduzindo, na maior parte dos casos, ao decréscimo da emissão. O aumento da temperatura favorece o povoamento térmico de níveis vibracionais excitados permitindo a relaxação não radiativa intra ou inter-estados eletrônicos. No modelo clássico a probabilidade de transição não-radiativas é expressa por [68]:

$$\Gamma_{NR} = \Gamma_0 e^{-E_a / kT} \quad \text{eq.(6)}$$

onde E_a está relacionado com a energia necessária para que o sistema atinja o ponto de cruzamento no diagrama de coordenadas configuracional e Γ_0 é uma constante. E_a é também designada por energia de ativação para os processos não radiativos. A eficiência da luminescência, é dada pela razão entre a probabilidade de transição radiativa e a probabilidade de transição total, isto é, a probabilidade de transição radiativa e não radiativa:

$$\eta = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} \quad \text{eq. (7)}$$

esta equação pode ser reescrita como:

$$\eta = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_0 e^{-E_a / kT}} = \frac{1}{1 + C e^{-E_a / kT}} \quad \text{eq.(8)}$$

onde $C = \Gamma_0 / \Gamma_R$ é uma constante. A equação mostra que a baixas temperaturas a eficiência se aproxima de 1, desde que a energia térmica disponível seja insuficiente para que o sistema atinja o ponto de cruzamento (admite-se processos não radiativos desprezáveis). À medida que a temperatura aumenta e $kT \sim \Delta E$, a eficiência diminui, aproximando-se de zero a altas temperaturas, quando $C \gg 1$ [68].

Para o caso dos ajustes das bandas verde e vermelho apresentados na Figura 23 foi utilizada a eq.(8), admitindo uma proporcionalidade direta entre $\eta \sim \frac{I}{I_0}$, com I a intensidade integrada da emissão e I_0 a intensidade a 14 K para o qual se assume que os processos não radiativos podem ser considerados desprezáveis. Os melhores ajustes aos dados experimentais da Figura 23 foram obtidos considerando $E_a = 8,8 \pm 2,6 \text{ meV}$; $C = 2,2 \pm 0,9$ e $E_a = 112,5 \pm 15,2 \text{ meV}$; $C = 74 \pm 50$ para a extinção térmica da emissão verde e vermelha, respetivamente. Embora a natureza da banda verde e vermelha esteja em discussão (os defeitos estruturais e os diferentes estados de carga das lacunas de oxigénio encontram-se entre os defeitos mais citados para a origem destas bandas [23, 69]) o baixo valor da energia de ativação determinado para a banda verde sugere a presença de defeitos superficiais nas amostras em estudo, em concordância com a identificação feita por alguns autores que reportam elevada condutividade do SnO_2 mesmo para temperaturas de 77 K devido à ionização de dadores superficiais com energias entre 10-40 meV [16, 62, 70]. Também o valor determinado para a energia de ativação dos processos não radiativos que assiste a banda vermelha é próximo do reportado para a localização do nível energético das lacunas de oxigénio entre ~114 a 150 meV abaixo do mínimo da banda de condução [16, 70], deixando em aberto uma eventual correlação entre a banda vermelha de natureza excitónica e sua associação às lacunas de oxigénio.

Amostras SnO₂:Eu

Para além das amostras não dopadas foram crescidas por LAFD amostras de óxido de estanho intencionalmente dopadas com 3 % mol de Eu₂O₃ como descrito no capítulo 3. As características da síntese das amostras estão indicadas na Tabela 4 e o único parâmetro variável correspondeu à potência do laser de CO₂.

Tabela 4- Características da síntese das amostras de SnO₂:Eu.

Amostra	Distância do precursor ao substrato (mm)	Velocidade angular do substrato (rpm)	Velocidade angular do precursor (rpm)	Velocidade linear do precursor (mm/h)	Potência do laser de CO ₂ (W)
1 B1	5	5	5	100	30
2 B2					25
3B3					35
4 B4					20

À semelhança do realizado para as amostras não dopadas também as amostras de SnO₂:Eu foram caracterizadas utilizando as técnicas experimentais previamente descritas. Na Figura 25 apresenta-se um difratograma típico das amostras dopadas com európio. Uma comparação direta com o difratograma da Figura 13 referente à amostra não dopada permite visualizar o mesmo padrão de máximos de difração. Os parâmetros de rede da estrutura foram determinados seguindo a mesma metodologia descrita previamente tendo sido obtidos os valores de $a = 4,73 \text{ \AA}$ e $c = 3,18 \text{ \AA}$, próximos dos da amostra não dopada e reportados na literatura (ver Tabela 1). Contudo, os valores parecem indicar uma ligeira contração das constantes de rede na presença do dopante. Para além da estrutura tetragonal rútilo do SnO₂ não foram detetados máximos de difração correspondendo a outras fases cristalinas adicionais, como por exemplo o Eu₂O₃. Refira-se que este constitui um resultado inédito uma vez que existem estudos reportados na literatura em que a adição de 0,01 % mol de Eu₂O₃ ao SnO₂ é suficiente para produzir o aparecimento de fases secundárias em amostras sinterizadas a 1350 °C em ambiente redutor [35]. Relembre-se que no caso em estudo as amostras possuem 3 % mol de Eu₂O₃ e foram crescidas ao ar e à pressão atmosférica.

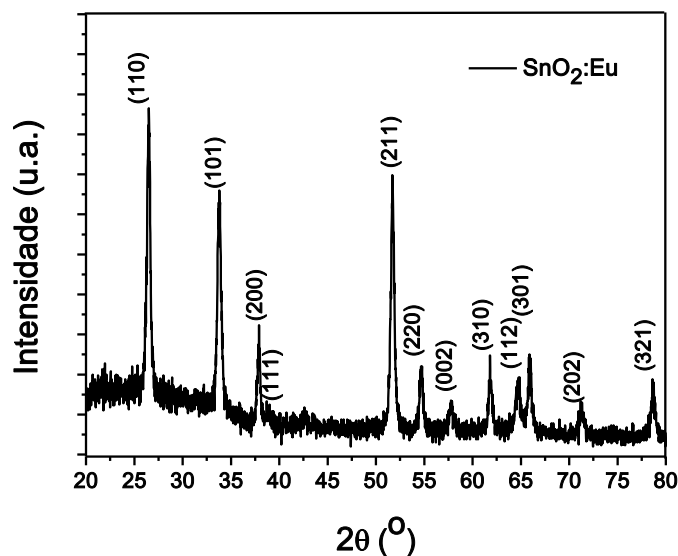


Figura 25- Difratoograma típico das amostras de SnO₂:Eu caracterizadas na Tabela 4.

A morfologia das amostras dopadas é em tudo similar à observada nas amostras não dopadas, sendo também independente da potência do laser utilizada. As imagens de microscopia eletrônica de varrimento da amostra dopada crescida com uma potência de laser de 25 W estão ilustradas na Figura 26- Imagens obtidas por SEM da amostra de SnO₂:Eu. Os grãos são poliédricos e com tamanhos médios da mesma ordem de grandeza, ~60 nm.

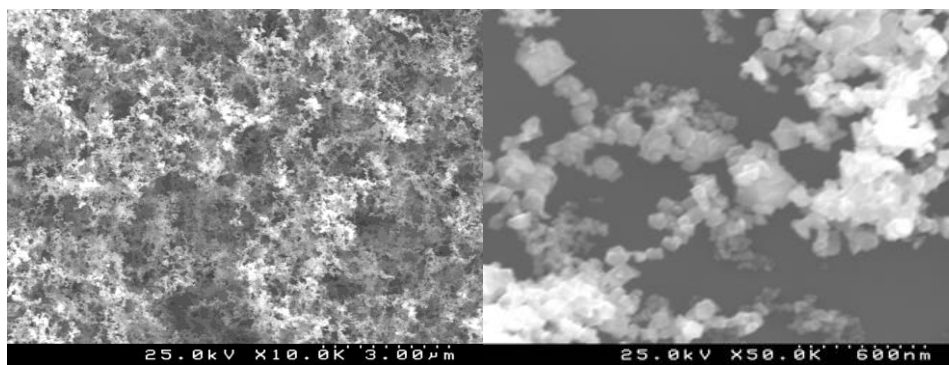


Figura 26- Imagens obtidas por SEM da amostra de SnO₂:Eu, neste caso amostra B2.

A introdução deliberada do dopante nas matrizes de SnO₂ teve, como principal finalidade aferir as potencialidades deste material como um nano fósforo, promovendo a emissão intraiônica do íon lantanídeo na matriz em estudo. Espera-se pois, que o efeito da dopagem produza alterações na luminescência das amostras como facilmente se identifica da Figura 27 onde se ilustra uma comparação dos espectros obtidos à temperatura ambiente para as amostras não dopadas e intencionalmente dopadas. A

figura evidencia que para além dos centros óticos já existentes na amostra de SnO_2 , surgem transições óticas adicionais que são características da emissão do ião Eu^{3+} nesta matriz (ver Figura 5).

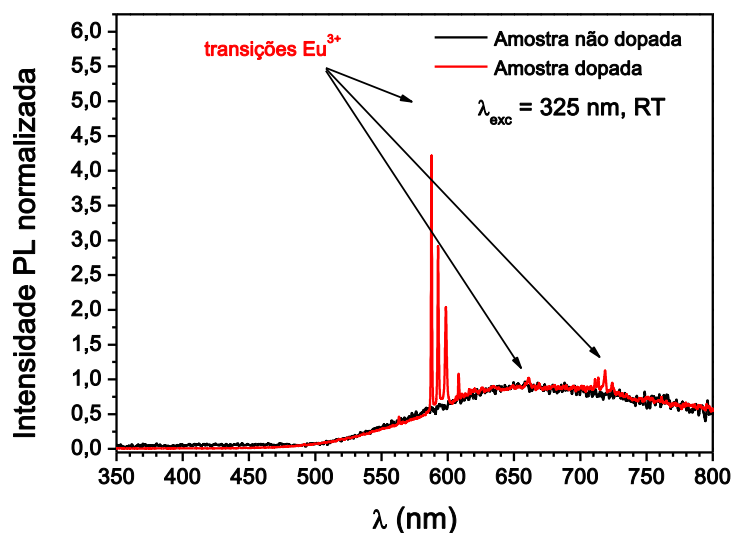


Figura 27- Comparação entre os espectros de fotoluminescência de uma amostra não dopada crescida a 30 W (A1) e uma amostra dopada crescida a 25 W (B2), obtidos por excitação com a linha de 325 nm à temperatura ambiente.

A emissão do Eu^{3+} foi estudada em função da temperatura como se ilustra na Figura 28. A luminescência intraiônica é caracterizada pela presença das transições provenientes do multiplete $^5\text{D}_0$ para os multipletos $^7\text{F}_j$. As linhas mais intensas ocorrem a ~587 nm, 592 nm e 598 nm e devem-se à transição dipolar magnética $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. São ainda observadas linhas a ~584 nm e ~609 nm e 611 nm, a primeira devida à transição proibida $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e as últimas devido à transição forçada por dipolo elétrico (hipersensitiva) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Estas observações estão em concordância com resultados prévios reportados na literatura em amostras de SnO_2 dopadas com európio crescidas por outras metodologias [1, 26, 27]. As transições assistidas por dípolo magnético são normalmente insensíveis aos efeitos do campo cristalino local, ou dito por outras palavras, às alterações da vizinhança local do ião [71]. O mesmo não se passa com as transições forçadas por dipolo elétrico, sendo estas particularmente sensíveis a essa vizinhança [71]. Tipicamente a razão de assimetria, definida pela razão das intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permite inferir quanto à localização de simetria do ião na rede. Quando a razão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ tende para zero, o ião encontra-se localizado numa posição substitucional sem distorção (centro simétrica), nomeadamente espera-se que o mesmo substitua o catião Sn^{4+} com a formação de lacunas de oxigénio

na vizinhança de modo a manter a neutralidade de carga [1]. Deste modo, a simetria local do Eu^{3+} no SnO_2 corresponderá a C_{2h} daí a observação da transição proibida $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e do desdobramento total (três linhas) do nível $J=1$. De facto, quando o ião se encontra em posições de baixa simetria o efeito do campo cristalino local promove a mistura de estados de paridade oposta nos níveis configuracionais $4f^n$ levantando as regras de seleção, permitindo que as transições por dipolo elétricas deixem de ser estritamente proibidas e apareçam no espectro, como no caso da transição por dipolo elétrico forçado $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ [72]. Paralelamente, este campo de baixa simetria levanta na totalidade a degenerescência dos multipletos $^{2S+1}L_J$ e consequentemente o desdobramento de $J=1$ em $2J+1=3$ é expectável para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

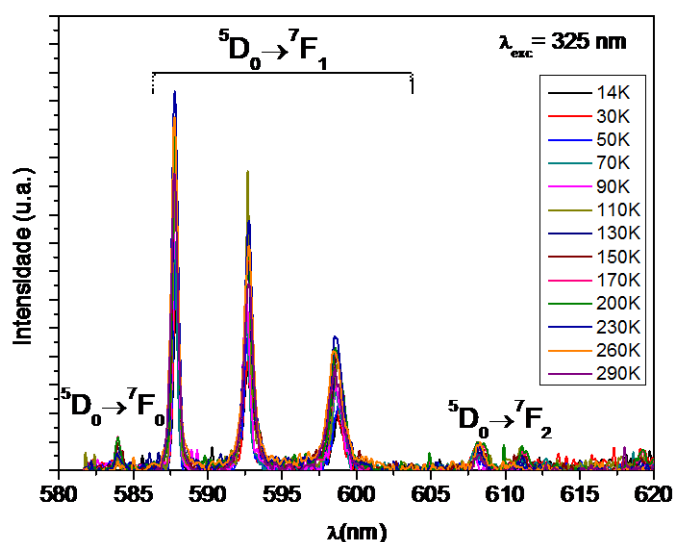


Figura 28- Espectros típicos de fotoluminescência de amostras de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ crescidas por LAFD, amostra B2, obtidos em função da temperatura sob excitação com fótons de 325 nm.

Tem sido reportado na literatura que o limite de solubilidade do európio no SnO_2 se localiza entre 0,05-0,06 % at. [1, 73] e que para valores superiores a este limite o ião segrega para a superfície [1, 74] dando lugar a outros centros de európio em posições assimétricas, também opticamente ativos [1, 75]. Nesta situação a razão de intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ aumenta e os iões podem ser excitados ressonantemente em estados excitados [1]. De modo a testar a presença de iões de Eu^{3+} em posições análogas adquiriram-se os espectros óticos das amostras em estudo a 14 K sob excitação azul (488 nm) mas não foi possível identificar qualquer tipo de emissão nas amostras, contrariamente ao observado por Evandro e coautores [1], sugerindo que nas amostras de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ produzidas por LAFD, o ião de Eu^{3+} se encontra ativo apenas em sítios

centro-simétricos da rede e que durante o crescimento não se atingiu o limite de solubilidade do ião na rede. De facto, e como foi referido no capítulo 3 nas amostras intencionalmente dopadas foram introduzidos 3 % mol de Eu_2O_3 , ou seja, em termos atômicos as amostras têm percentagem de 0,01 % de európio, encontrando-se abaixo do limite de solubilidade do európio na rede corroborando a ausência de outros centros óticos de európio ativados aquando da segregação do ião para a superfície. Também foram feitas medidas experimentais de excitação da luminescência (PLE) à temperatura ambiente, com o intuito de identificar os mecanismos de população da emissão do Eu^{3+} nas amostras crescidas por LAFD. Contudo, a intensidade da luminescência sob excitação com a lâmpada de Xe era muito baixa, não sendo possível medir os espectros de PLE.

A dependência com a temperatura da emissão do Eu^{3+} nas amostras em estudo (Figura 28) apresenta um comportamento distinto do observado para os centros óticos das amostras não dopadas. De facto, a intensidade da emissão do európio aumenta com o aumento da temperatura e apenas se observa uma ligeira extinção térmica na região de altas temperaturas. Este tipo de comportamento foi também observado em xero géis com concentrações de európio de 0,1 % at e 0,5 % at que revelaram extinções térmicas a partir de ~250 K e 200 K, respetivamente [1]. Nas amostras em estudo, este processo parece ocorrer apenas para temperaturas superiores a 260 K, sugerindo que a temperatura de extinção da luminescência pode estar relacionada com a concentração do ião na matriz; quanto maior a concentração, menor a temperatura a que se dá o início do decréscimo da intensidade de emissão.

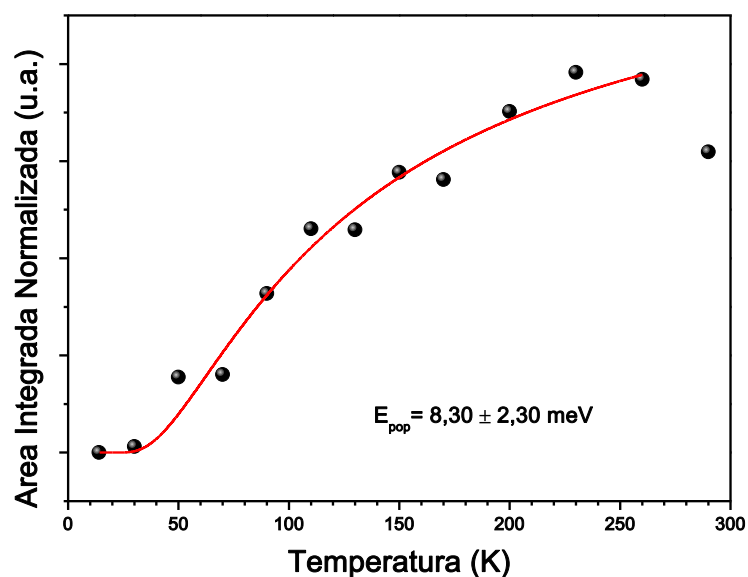


Figura 29- Gráfico das intensidades integradas em função da temperatura com ajuste e respectivos valores de energia de povoamento térmico da emissão.

O comportamento observado é típico de um povoamento térmico que pode ser ajustado de acordo com a função de Boltzmann (pág. 33, eq. 8). O melhor ajuste para o povoamento térmico da emissão do európio nas amostras em estudo, representado pela linha a cheio na Figura 29, foi conseguido para $E_a = 8,3 \pm 2,4 \text{ meV}$; $C = 2,3 \pm 0,6$. Os valores obtidos sugerem que se possa estabelecer uma correlação entre a desexcitação térmica da banda verde (discutida nas amostras não dopadas e presente nas amostras dopadas) e o povoamento térmico da emissão do európio, sendo que a rápida desexcitação térmica da banda verde promove um maior número de portadores de carga nas bandas, levando a uma maior concentração de pares elétron-buraco por excitação banda a banda, que conduzem a um aumento da população do estado emissor do Eu^{3+} , $^5\text{D}_0$.

6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Neste trabalho utilizou-se a técnica de deposição de fluxo assistida por laser para crescer nanocristais de SnO_2 , uma vez que quando aplicada à deposição de ZnO esta técnica permitiu obter estruturas nanocristalinas com diferentes morfologias (*tetrapods*, nanofios e nanopartículas), esperando-se alcançar resultados semelhantes para o material em estudo. A aplicação desta técnica levou à deposição de nanocristais de SnO_2 num substrato de silício. Em poucos minutos consegue-se recobrir por completo o substrato. Após esta deposição observou-se que não havia ligação ao substrato nem coesão entre as partículas de SnO_2 , pelo que consequentemente, se explorou o efeito de um posterior tratamento térmico superficial com laser, com o objetivo de promover a coesão entre partículas e alguma adesão ao substrato.

As amostras foram submetidas a várias técnicas de caracterização morfológica, estrutural e ótica. Através dos resultados de difração de raios-X verificou-se que o material se encontrava na estrutura tetragonal do rútilo e que não apresentava fases secundárias. Além disso, verificou-se que os parâmetros de rede se encontravam de acordo com o esperado teoricamente, e que nem a variação da potência do laser durante o crescimento ou o tratamento térmico superficial por laser introduzia alterações estruturais. Estes resultados foram complementados através de espectroscopia de Raman através da qual foi possível identificar os modos vibracionais correspondentes à fase tetragonal do rútilo, corroborando os resultados de difração de raios-X. Quanto à

caracterização morfológica foi observada a natureza policristalina das amostras, com os grãos a apresentarem uma forma poliédrica, bipirâmides, típica do SnO_2 . Nesta análise esperava-se observar uma ligação entre cristais nas amostras que sofreram tratamento térmico superficial por laser, mas apenas se observou um aumento no tamanho de grão (de ~ 60 nm para cerca de 150 nm).

Uma vez que na literatura são reportados valores para a E_{gap} do SnO_2 entre os 3,6 eV e os 4,0 eV procedeu-se à sua determinação através de medidas de refletância difusa. Foi observado um máximo de absorção próximo dos 4,0 eV, que pode ser devido ao efeito de Burstein-Möss ou a coleção da radiação absorvida segundo diferentes orientações de polarização do campo elétrico o que conduz a desvios significativos no hiato energético. Para determinar com exatidão a natureza deste fenómeno devem ser, num trabalho futuro, realizados estudos de absorção em função da polarização e também medidas de condutividade elétrica.

Os espectros de luminescência obtidos à temperatura ambiente mostram que independentemente das condições de síntese e de tratamento térmico superficial a emissão das amostras é dominada por uma banda larga não estruturada centrada sensivelmente a 670 nm (1,85 eV). As medidas de fotoluminescência em função da densidade de excitação permitiram descartar a hipótese do centro ótico referido ser associado a uma recombinação DAP, sendo que a dependência observada está em concordância com o esperado para modelos de recombinação excitónica (ex. excitações ligados a defeitos complexos). Para se obter mais informações sobre as características das amostras realizou-se um estudo a baixas temperaturas o que colocou em evidência que a banda observada corresponde à sobreposição espectral de dois centros emissores: um centrado a $\sim 2,4$ eV (região verde) e outro a $\sim 1,85$ eV (região vermelha), sendo que a emissão do primeiro decresce rapidamente com o aumento da temperatura tornando-se praticamente impossível de detetar a partir de cerca de ~ 100 K. A análise do andamento da intensidade de luminescência com a temperatura permitiu-nos obter os valores de $E_a = 8,8 \pm 2,6 \text{ meV}$ e $E_a = 112,5 \pm 15,2 \text{ meV}$, para a extinção térmica da emissão verde e vermelha, respetivamente, sendo que o baixo valor determinado para a banda verde sugere a presença de defeitos superficiais nas amostras em estudo, enquanto o valor obtido para a banda vermelha é próximo do reportado para a localização do nível energético das lacunas de oxigénio.

Além das amostras referidas anteriormente também foram produzidas amostras dopadas intencionalmente com 3 % mol de Eu_2O_3 que foram sintetizadas utilizando os mesmos parâmetros das amostras não dopadas. A introdução do dopante teve como

objetivo produzir a ativação ótica do ião de európio e estudar, ainda que de forma exploratória, as potencialidades deste TCO como material emissor.

Os resultados obtidos na caracterização estrutural e morfológica são semelhantes aos obtidos para as amostras de SnO_2 sendo que não se observou o aparecimento de fases secundárias associadas ao Eu_2O_3 , apesar de na literatura haver trabalhos em que se refere o aparecimento de fases secundárias a partir da adição de 0,01 % mol de Eu_2O_3 . Também para estas amostras foram calculados os parâmetros de rede, os quais estão de acordo com os esperados para a estrutura tetragonal do rútilo, apesar dos valores indicarem uma potencial contração das constantes de rede na presença do dopante. Tal como referido, o objetivo da introdução do ião era introduzir alterações na luminescência das amostras, deste modo comparou-se a emissão destas amostras com a da amostra não dopada, sendo observadas as transições características da emissão do Eu^{3+} sobrepostas à emissão da matriz. Observaram-se linhas a ~584 nm e ~609 nm e 611 nm, a primeira devida à transição proibida $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e as últimas devido à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. As linhas mais intensas ocorreram a ~587 nm, 592 nm e 598 nm devido à transição dipolar magnética $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Assim sendo, através da razão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ podemos inferir que o ião se encontra numa posição substitucional sem distorção, ou seja, substituindo o catião Sn^{4+} com a formação de lacunas de oxigénio na vizinhança de modo a manter a neutralidade de carga, fazendo com que a simetria local do Eu^{3+} no SnO_2 corresponda a C_{2h} . Medições a baixa temperatura de luminescência sob excitação azul não mostraram nenhuma emissão adicional associada ao európio noutras posições da rede, ao contrário do reportado na literatura. De forma a identificar os mecanismos de população da emissão do Eu^{3+} foram efetuadas medidas de excitação da luminescência à temperatura ambiente não tendo sido possível obter espectros devido à baixa intensidade. Seguindo o mesmo procedimento experimental das amostras de SnO_2 procedeu-se a medições da dependência da emissão do Eu^{3+} com a temperatura, tendo sido observado um aumento da intensidade de emissão com o aumento da temperatura, apenas se observando uma ligeira extinção térmica na região de altas temperaturas. O valor obtido para o povoamento térmico $E_a = 8,3 \pm 2,4 \text{ meV}$ sugere uma correlação entre a desexcitação térmica da banda verde e o povoamento térmico da emissão do európio.

Além de, como referido anteriormente, se sugerir futuros estudos de absorção em função da polarização e medidas de condutividade elétrica de forma a estudar o hiato energético das amostras, também foram produzidos precursores de SnO_2 dopado intencionalmente com praseodímio que não foram analisados neste trabalho devido a

questões de tempo, sendo que seria interessante estudar a emissão deste íon quando incorporado no SnO_2 . De igual forma também se poderá realizar o mesmo estudo através da introdução de outros íons lantanídeos na matriz, uma vez que as características da emissão aquando da introdução do íon európio (a intensidade da emissão é maior perto da temperatura ambiente) deixam boas perspetivas quanto á utilização deste material como nano fósforo.

7. Referências

- [1] E. A. Morais, L. V. Scalvi, A. Tabata, J. B. De Oliveira, and S. J. Ribeiro, "Photoluminescence of Eu^{3+} ion in SnO_2 obtained by sol-gel," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 345-349, 2008.
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*: Saunders College, 1976.
- [3] K. G. Godinho, A. Walsh, and G. W. Watson, "Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO_2 ," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 439-448, 2008.
- [4] S. Sarmah and A. Kumar, "Optical properties of SnO_2 nanoparticles," *Indian Journal of Physics*, vol. 84, pp. 1211-1221, 2010.
- [5] K. Anandan and V. Rajendran, "Size controlled synthesis of SnO_2 nanoparticles: facile solvothermal process," *Journal of Non-Oxide Glasses Vol*, vol. 2, pp. 83-89, 2010.
- [6] J. H. Kang, J. Y. Kim, and D. Y. Jeon, "Synthesis and characterization of orange-emitting $\text{SnO}_2\text{:Eu}^{3+}$ phosphor by an optimized combustion method," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, pp. H33-H38, 2005.
- [7] R. Summitt, J. A. Marley, and N. F. Borrelli, "The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO_2)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, pp. 1465-1469, 1964.
- [8] S. Goldsmith, E. Çetinörgü, and R. Boxman, "Modeling the optical properties of tin oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 5146-5150, 2009.
- [9] G. Salvati, L. Lazzarini, M. Z. Zha, V. Grillo, and E. Carlino, "Cathodoluminescence spectroscopy of single SnO_2 nanowires and nanobelts," *physica status solidi (a)*, vol. 202, pp. 2963-2970, 2005.
- [10] J. Rodrigues, M. Peres, M. Soares, A. Fernandes, N. Ferreira, M. Ferro, A. Neves, T. Monteiro, and F. Costa, "ZnO nano/microstructures grown by laser assisted flow deposition," *Journal of Nano Research*, vol. 18, pp. 129-137, 2012.
- [11] J. Rodrigues, D. Mata, A. Fernandes, M. Neto, R. Silva, T. Monteiro, and F. Costa, "ZnO nanostructures grown on vertically aligned carbon nanotubes by laser-assisted flow deposition," *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 5143-5150, 2012.
- [12] W. Müller, G. Kearley, and C. Ling, "Ab initio parametrized polarizable force field for rutile-type SnO_2 ," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 131, pp. 1-8, 2012.
- [13] I. M. Tiginyanu, O. Lupan, V. V. Ursaki, L. Chow, and M. Enachi, "3.11 - Nanostructures of Metal Oxides," in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, ed. Amsterdam: Elsevier, 2011, pp. 396-479.
- [14] R. Casali, J. Lasave, M. Caravaca, S. Koval, C. Ponce, and R. Migoni, "Ab initio and shell model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO_2 under pressure," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 135404, 2013.
- [15] A. C. Camargo, J. A. Igualada, A. Beltrán, R. Llusar, E. Longo, and J. Andrés, "An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO_2 , SnO_2 and GeO_2 rutile lattices," *Chemical Physics*, vol. 212, pp. 381-391, 1996.
- [16] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," *Progress in surface science*, vol. 79, pp. 47-154, 2005.
- [17] A. Svane and E. Antoncik, "Electronic structure of rutile SnO_2 , GeO_2 and TeO_2 ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 48, pp. 171-180, 1987.
- [18] G. Blattner, C. Klingshirn, and R. Helbig, "Impurity transitions in the photoluminescence spectra of SnO_2 ," *Solid State Communications*, vol. 33, pp. 341-344, 1980.
- [19] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*: Dover Publications, 2012.

- [20] E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb," *Physical Review*, vol. 93, p. 632, 1954.
- [21] T. S. Moss, "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide," *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 67, p. 775, 1954.
- [22] E. Mollwo and D. Zwingel, "ESR and luminescence of trapped hole centers in ZnO and SnO₂," *Journal of luminescence*, vol. 12–13, pp. 441-445, 1976.
- [23] J. Jeong, S.-P. Choi, C. I. Chang, D. C. Shin, J. S. Park, B. T. Lee, Y.-J. Park, and H.-J. Song, "Photoluminescence properties of SnO₂ thin films grown by thermal CVD," *Solid State Communications*, vol. 127, pp. 595-597, 2003.
- [24] H. Elhouichet, L. Othman, A. Moadhen, M. Oueslati, and J. A. Roger, "Enhanced photoluminescence of Tb³⁺ and Eu³⁺ induced by energy transfer from SnO₂ and Si nanocrystallites," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 105, pp. 8-11, 2003.
- [25] H. Elhouichet, A. Moadhen, M. Férid, M. Oueslati, B. Canut, and J. A. Roger, "High luminescent Eu³⁺ and Tb³⁺ doped SnO₂ sol-gel derived films deposited on porous silicon," *physica status solidi (a)*, vol. 197, pp. 350-354, 2003.
- [26] D. F. Crabtree, "The luminescence of SnO₂-Eu³⁺," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 8, p. 107, 1975.
- [27] G. E. S. Brito, S. J. L. Ribeiro, V. Briois, J. Dexpert-Ghys, C. V. Santilli, and S. H. Pulcinelli, "Short Range Order Evolution in the Preparation of SnO₂ Based Materials," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 8, pp. 261-268, 1997.
- [28] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaqué, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*: Wiley, 2005.
- [29] M. Peres, S. Magalhães, J. Rodrigues, M. Soares, V. Fellmann, A. Neves, E. Alves, B. Daudin, K. Lorenz, and T. Monteiro, "The role of the annealing temperature on the optical and structural properties of Eu doped GaN/AlN QD," *Optical Materials*, vol. 33, pp. 1045-1049, 2011.
- [30] M. R. N. Soares, C. Nico, M. Peres, N. Ferreira, A. J. S. Fernandes, T. Monteiro, and F. M. Costa, "Structural and optical properties of europium doped zirconia single crystals fibers grown by laser floating zone," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, pp. -, 2011.
- [31] N. F. Santos, J. Rodrigues, A. J. S. Fernandes, L. C. Alves, E. Alves, F. M. Costa, and T. Monteiro, "Optical properties of LFZ grown β-Ga₂O₃:Eu³⁺ fibres," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 9157-9161, 2012.
- [32] R. Reisfeld, T. Saraidarov, E. Ziganski, M. Gaft, S. Lis, and M. Pietraszkiewicz, "Intensification of rare earths luminescence in glasses," *Journal of luminescence*, vol. 102, pp. 243-247, 2003.
- [33] S. R. Rotman, *Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications: Theory and Applications*: Springer US, 1997.
- [34] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*: Wiley, 2013.
- [35] S.-S. Chang and M. S. Jo, "Luminescence properties of Eu-doped SnO₂," *Ceramics International*, vol. 33, pp. 511-514, 2007.
- [36] E. Morais, L. A. Scalvi, A. Tabata, J. B. Oliveira, and S. L. Ribeiro, "Photoluminescence of Eu³⁺ ion in SnO₂ obtained by sol-gel," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 345-349, 2008.
- [37] W. Fan, S. Song, J. Feng, Y. Lei, G. Zheng, and H. Zhang, "Facile synthesis and optical property of porous tin oxide and europium-doped tin oxide nanorods through thermal decomposition of the organotin," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 19939-19944, 2008.

- [38] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, and J. R. Morante, "The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 1550-1557, 2001.
- [39] S. H. Sun, G. W. Meng, G. X. Zhang, T. Gao, B. Y. Geng, L. D. Zhang, and J. Zuo, "Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders," *Chemical Physics Letters*, vol. 376, pp. 103-107, 2003.
- [40] P. S. Peercy and B. Morosin, "Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO₂," *Physical Review B*, vol. 7, pp. 2779-2786, 1973.
- [41] D. L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*: Taylor & Francis, 2011.
- [42] R. Katiyar, P. Dawson, M. Hargreave, and G. Wilkinson, "Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, p. 2421, 1971.
- [43] R. Summitt, "Infrared Absorption in Single-Crystal Stannic Oxide: Optical Lattice-Vibration Modes," *Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. 3762-3767, 1968.
- [44] F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, and E. Tresso, "Determination of optical properties of SnO₂ films," *Il Nuovo Cimento D*, vol. 4, pp. 68-78, 1984.
- [45] J. Zuo, C. Xu, X. Liu, C. Wang, C. Wang, Y. Hu, and Y. Qian, "Study of the Raman spectrum of nanometer SnO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, pp. 1835-1836, 1994.
- [46] J. Rodrigues, D. Mata, A. J. S. Fernandes, M. A. Neto, R. F. Silva, T. Monteiro, and F. M. Costa, "ZnO nanostructures grown on vertically aligned carbon nanotubes by laser-assisted flow deposition," *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 5143-5150, 2012.
- [47] J. Rodrigues, M. Soares, R. Carvalho, A. Fernandes, M. Correia, T. Monteiro, and F. Costa, "Synthesis, structural and optical characterization of ZnO crystals grown in the presence of silver," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4717-4721, 2012.
- [48] E. S. Rembeza, O. Richard, and J. V. Landuyt, "Influence of laser and isothermal treatments on microstructural properties of SnO₂ films," *Materials Research Bulletin*, vol. 34, pp. 1527-1533, 1999.
- [49] S. E. Dann, *Reactions and characterization of solids* vol.2: Royal Society of Chemistry, 2000.
- [50] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*: Wiley, 2005.
- [51] (13 de Outubro). *Bragg Diffraction Of X-Rays And Of Electrons* Available: <http://www.cas.miamioh.edu/~marcumsd/p293/lab3/lab3.htm>
- [52] V. C. Farmer, *The Infrared spectra of minerals*: Mineralogical Society, 1974.
- [53] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*: Wiley, 2006.
- [54] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*: Springer US, 2013.
- [55] M. Nowak, B. Kauch, and P. Szperlich, "Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 80, pp. -, 2009.
- [56] N. S. Ramgir, I. S. Mulla, and K. P. Vijayamohanan, "Shape selective synthesis of unusual nanobipyramids, cubes, and nanowires of RuO₂: SnO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 14815-14819, 2004.
- [57] D. A. Popescu, J.-M. Herrmann, A. Ensueque, and F. Bozon-Verduraz, "Nanosized tin dioxide: Spectroscopic (UV-VIS, NIR, EPR) and electrical conductivity studies," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, pp. 2522-2530, 2001.
- [58] P. Dean, "Inter-impurity recombinations in semiconductors," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 8, pp. 1-126, 1973.

- [59] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, "Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors," *Physical Review B*, vol. 45, p. 8989, 1992.
- [60] B. Meyer, H. Alves, D. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, and M. Dworzak, "Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO," *physica status solidi (b)*, vol. 241, pp. 231-260, 2004.
- [61] N. Chiodini, A. Paleari, D. DiMartino, and G. Spinolo, "SnO₂ nanocrystals in SiO₂: A wide-band-gap quantum-dot system," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 1702-1704, 2002.
- [62] V. Agekyan, "Spectroscopic properties of semiconductor crystals with direct forbidden energy gap," *physica status solidi (a)*, vol. 43, pp. 11-42, 1977.
- [63] E. Viana, J. González, G. Ribeiro, and A. De Oliveira, "Photoluminescence and High-Temperature Persistent Photoconductivity Experiments in SnO₂ Nanobelts," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 7844-7849, 2013.
- [64] J. P. Fillard, J. Gasiot, M. De Murcia, and T. T. Quynh, "Stimulated light emission in SnO₂ high resistivity monocrystals," *physica status solidi (a)*, vol. 9, pp. K169-K172, 1972.
- [65] L. Suhua, F. Jiyang, L. Weili, Z. Miao, S. Zhitang, L. Chenglu, W. Xinglong, and K. C. Paul, "Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 1695, 2006.
- [66] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [67] A. H. Khalid and K. Kontis, "Thermographic phosphors for high temperature measurements: principles, current state of the art and recent applications," *Sensors*, vol. 8, pp. 5673-5744, 2008.
- [68] E. G. Yukihara and S. W. S. McKeever, *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*: Wiley, 2011.
- [69] D. Maestre, A. Cremades, and J. Piqueras, "Cathodoluminescence of defects in sintered tin oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 3027-3030, 2004.
- [70] C. G. Fonstad and R. H. Rediker, "Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 42, pp. 2911-2918, 1971.
- [71] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, and H. Crosswhite, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*: Interscience Publishers, 1968.
- [72] M. Gaft, R. Reisfeld, and G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*: Springer, 2005.
- [73] T. Matsuoka, T. Tohda, and T. Nitta, "The Low-Energy-Electron (LEE) Excitation of SnO₂:Eu Powder Phosphor; Fundamental Characteristics," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 130, pp. 417-423, 1983.
- [74] T. Matsuoka, Y. Kasahara, M. Tsuchiya, T. Nitta, and S. Hayakawa, "The Preparation and Low Energy Electron (LEE) Excitation of SnO₂:Eu Powder Phosphor," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, pp. 102-106, 1978.
- [75] M. Strauss, T. A. Destefani, F. A. Sigoli, and I. O. Mazali, "Crystalline SnO₂ nanoparticles size probed by Eu³⁺ luminescence," *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 4511-4516, 2011.