

# LUMINESCÊNCIA DE FILMES FINOS DE $\text{SnO}_2\text{:Er}$ DEPOSITADOS VIA *SOL-GEL-DIP-COATING*. Leandro Piaggi Ravaro, Luis Vicente de Andrade Scalvi. – Engenharia de Materiais e Metalurgia - Lic. Química - Departamento de Física - Faculdade de Ciências - Campus de Bauru.

O interesse em semicondutores de banda proibida (*bandgap*) larga dopados com terras-raras para aplicação como filmes finos eletroluminescentes<sup>(1)</sup> têm crescido ultimamente. Os íons terras-raras têm grande relevância devido a transições eletrônicas que cobrem um largo intervalo de comprimento de onda que vai do ultravioleta ao infravermelho<sup>(2)</sup>. A transição em 1540nm é de grande interesse, pois coincide com o mínimo de absorção de fibras ópticas a base de sílica. Neste contexto o elemento Yb também é muito utilizado, pois, em seu estado trivalente possui uma única transição em torno de 980nm ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ), a qual é bastante próxima da transição  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  referente ao  $\text{Er}^{3+}$ . Isso favorece processos de transferência de energia de Yb para Er. Assim, a codopagem com  $\text{Yb}^{3+}$  é uma maneira de aumentar a eficiência da emissão de luz, de materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$ . Essas transições internas dos íons terras-raras são atribuídas as camadas 4f que independem da matriz hospedeira<sup>(3)</sup>.

Dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um semicondutor tipo n de *bandgap* da ordem de 3,6eV, transparente (80-90% na região do ultravioleta/visível), que vem sendo usado como matriz em muitas aplicações<sup>(4)</sup>. A diferença entre tamanhos e cargas dos íons terras-raras e  $\text{Sn}^{4+}$  é um obstáculo para a incorporação do terra-rara na rede de  $\text{SnO}_2$ , o que gera uma baixa eficiência quântica no processo de luminescência. Uma das alternativas para diminuir este problema, é a constituição de uma matriz de nanopartículas. Com este propósito, o processo sol-gel vem sendo bastante empregado<sup>(2)</sup>. Outro aspecto importante é que os íons terras-raras apresentam um baixo limite de solubilidade na matriz  $\text{SnO}_2$ , em geral inferior a 0,1at%, sendo o restante segregado no contorno do cristalito<sup>(5)</sup>.

Foi verificado também que a introdução do dopante inibe o crescimento dos cristalitos, e assim a condutividade pode ser diminuída devido a presença de um número maior de material com dimensões nanoscópicas (3 a 10nm)<sup>(5)</sup>. A existência de barreiras de potencial em conjunção com a larga região de depleção na região do contorno do cristalito pode levar a uma baixíssima mobilidade eletrônica, ainda que a concentração de elétrons livres seja alta<sup>(6)</sup>.

Filmes finos de  $\text{SnO}_2$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  podem ser usados como amplificadores ópticos e em dispositivos eletroluminescentes. Neste trabalho, apresentamos a emissão de alta intensidade de um filme fino de  $\text{SnO}_2\text{:Er}4\%$  na região de 500-700nm com pico em aproximadamente 530nm (verde), correspondente a transição radiativa  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Até o momento, esta emissão só tinha sido observada para os pós deste mesmo material.

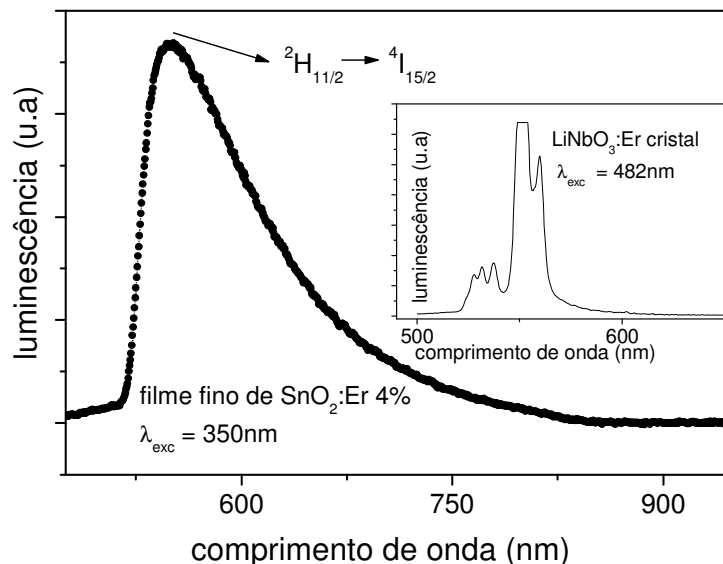
Os filmes finos de  $\text{SnO}_2\text{:Er}$  são uma forma muito útil para a aplicação tecnológica, pois permite sua integração em dispositivos óticos e a aplicação de campos elétricos quando da operação como dispositivos eletroluminescentes, diferentemente do pó, onde a aplicação de um potencial é inviável. É importante ressaltar que este trabalho apresenta luminescência de um filme fino dopado com  $\text{Er}^{3+}$  pela primeira vez.

Suspensões coloidais foram preparadas pelo processo *sol-gel*, onde partindo de uma solução aquosa 0,2 mol/L de  $\text{SnCl}_4.5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  foi adicionada a quantidade desejada de  $\text{ErCl}_3.6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ . Hidróxido de amônio foi adicionado sob agitação magnética, até pH 11. Então a suspensão é submetida à diálise contra água destilada por 10 dias para se eliminar íons  $\text{Cl}^-_{(aq)}$  e  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ . Este procedimento conduz a uma suspensão coloidal estável de  $\text{SnO}_2\text{:Er}$ .

Os filmes foram depositados, via técnica de *dip-coating* (molhamento), sobre lâminas de vidro borossilicato, utilizando-se um elevador acionado por um motor a uma velocidade de imersão/emersão de 10cm/min. Foram depositadas e secas em ar à temperatura ambiente por 20 minutos e posteriormente tratadas a 400°C por 10 minutos. No final de 10 camadas depositadas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 550°C por 1 hora. Este procedimento foi repetido até que se atingisse o número de 10 camadas.

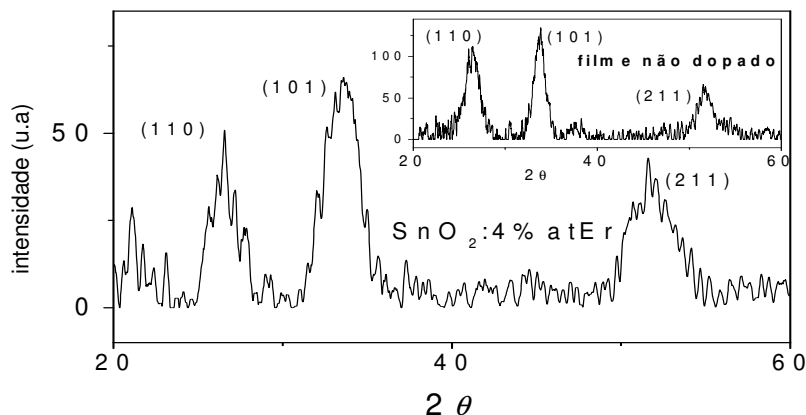
Os resultados de luminescência mostrados neste trabalho foram obtidos por excitação com um laser de Kr+, ajustado em uma modalidade multi-linhas ultravioleta (337,5nm, 350,7nm e 356,4nm). Um detector de germânio foi usado para captar o sinal. Para as medidas de difração de raios-X, foi utilizado um difratômetro RIGAKU modelo AFC-7, usando o método do ângulo rasante a uma velocidade de varredura de 1 grau/minuto no intervalo de 20° a 80°.

A figura 1 mostra a emissão verde de um filme fino de  $\text{SnO}_2$  dopado com 4at% de  $\text{Er}^{3+}$ . O detalhe da figura 1 mostra a emissão de um monocristal de  $\text{LiNbO}_3$  dopado com  $\text{Er}^{3+}$  no mesmo intervalo de medida. A emissão larga observada no filme, com um pico aproximadamente 530nm, é a transição radiativa ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) do íon  $\text{Er}^{3+}$  tendo como emissão padrão a do cristal (detalhe da fig. 1). A forma alargada da curva observada para a emissão do filme fino de  $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$  em torno de 530nm associada ao íon  $\text{Er}^{3+}$ , não vem da precisão do monocromador, desde que no cristal são observados vários picos de luminescência na mesma região.



**Figura 1.** Espectro de luminescência para filme fino de  $\text{SnO}_2:\text{Er}4\%$  excitado com laser de  $\text{Kr}^+$  multilinhas ultravioleta. Detalhe- Espectro de luminescência para um cristal de  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  excitado com laser de  $\text{Ar}^+$  a 482nm.

O comprimento de onda usado para a excitação do filme ( $\lambda=350\text{nm}$ ) é da ordem do gap do material  $\text{SnO}_2$ , portanto a luminescência observada em 530nm (figura 1) está atribuída à transferência de energia da excitação da banda-banda da matriz aos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Os dados de difração de raios-X (DRX) deste filme podem ser visto na figura 2, onde também é mostrado um resultado de DRX para um filme não dopado, no detalhe. O tamanho médio do cristalito avaliado pela equação de Scherrer é 3,5nm para a o filme dopado e 6,0nm para o não dopado, mostrando que o procedimento de dopagem inibe o crescimento do cristalito<sup>[7]</sup>.



**Figura 2.** Difração de raios-X para um filme fino de  $\text{SnO}_2\text{:Er4at\%}$ . Detalhe-Filme fino de  $\text{SnO}_2$  não dopado.

De maneira geral os resultados mostram que a transição radiativa ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) observada no filme, com pico em aproximadamente 530nm, é referente ao íon  $\text{Er}^{3+}$  segregado no contorno do cristalito, devido ao formato alargado da banda observada. Os resultados mostrados neste trabalho são muito promissores sob o ponto de vista tecnológico, pois mostra que a emissão de filmes finos de  $\text{SnO}_2\text{:Er}$  é uma possibilidade real, o que não havia sido relatado anteriormente.

1. ZHANG, H.; FU, X.; NIU, S.; Sun, G.; Xin, Q. Luminescence properties of  $\text{Li}^+$  doped nanosized  $\text{SnO}_2\text{:Eu}$  *J. of Luminescence*, vol. 115, p. 7 (2005)
2. GU, F.; WANG, S.F.; LU, M.K.; QI, Y.X., ZHOU, G.J. Preparation and Luminescence characteristics of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  particles doped with  $\text{Dy}^{3+}$  *J. Crystal Growth*, vol. 255, p. 357 (2003)
3. YABLONSKIY, A. N.; KLIK, M.A.J.; ANDREEV, B.A.V.P.; KUZNETSOV, V.P.; KRASILNIK, Z.F.; GREGORKIEWICZ, T Photoluminescence excitation spectroscopy of erbium in epitaxially grown Si : Er structures . *Opt. Mat.* vol. 27, 890 (2005)
4. NOGAMI, M.; ENOMOTO, T.; HAYAKAWA, T. Enhanced Fluorescence of  $\text{Eu}^{3+}$  induced by energy transfer from nanosized  $\text{SnO}_2$  crystals in glass *J. of Luminescence*, v. 97, p. 147 (2002)
5. MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A.; RIBEIRO, S.J.L., GERALDO, V., Poole-Frenkel effect in Er-doped thin films deposited by sol-gel-dip-coating. *phys. stat. sol (a)*, vol. 202, n. 2, p. 301 (2005)
6. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; LISBOA-FILHO, P.N.; MORILLA-SANTOS, C. Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped thin films, deposited by sol-gel. *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, p. 1410 (2006)
7. MORAIS, E.A.; SCALVI, L V A.; GERALDO, V.; RIBEIRO, S J L.; SANTILLI, C V. Er rare-earth ion incorporation in sol-gel  $\text{SnO}_2$ . *Mat. Res.* vol.6, p.445 (2003)