

Cássio Roberto de Almeida

**EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICO E QUÍMICO NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE
AEROGÉIS DE ÓXIDO DE ESTANHO**

Dissertação de mestrado realizada sob a orientação do Professor Dr. Carlos Renato Rambo e submetida ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Renato Rambo

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlo Requião da Cunha

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Almeida, Cássio Roberto de
Efeito de Tratamentos Térmico e Químico nas Propriedades
Estruturais e Eletrônicas de Aerogéis de Óxido de Estanho /
Cássio Roberto de Almeida ; orientador, Carlos Renato
Rambo ; co-orientador, Carlo Requião da Cunha. -
Florianópolis, SC, 2013.
95 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica.

Inclui referências

1. Engenharia Elétrica. 2. Aerogés de Óxido de Estanho.
3. Transporte Eletrônico em Nanoestruturas. 4. Propriedades
Eletrônicas de Aerogéis de Óxido de Estanho. 5. Propriedades
Estruturais de Óxido de Estanho. I. Rambo, Carlos Renato .
II. da Cunha, Carlo Requião . III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Elétrica. IV. Título.

Cássio Roberto de Almeida

**EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICO E QUÍMICO NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE
AEROGÉIS DE ÓXIDO DE ESTANHO**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 28 de março de 2013.

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo (Orientador)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. PhD. Carlo Requião da Cunha (Co-orientador)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Denizar Cruz Martins
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. PhD. Fernando Rangel de Sousa
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Universidade Federal de Santa Catarina

“There's nothing you can make that can't be made
No one you can save that can't be saved
Nothing you can do, but you can learn how to be you in time,
you can learn how the play the game
...It's easy...
All you need is love
Love is all you need”
Lennon/McCartney

“Whisper words of wisdom:
Let it be”
Lennon/McCartney

Aos meus pais, em especial à minha amada mãe, Melania, pelo amor, carinho, compreensão e, sobretudo pelo imensurável esforço em deixar como herança o bem maior: *O CONHECIMENTO.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para que essa dissertação fosse possível, em especial:

A Deus, por tudo... "Vá onde está o teu arrepio, porque é o que te faz sentir vivo e será o que te manterá em vida"...

À minha família, em especial a minha mãe que colaborou de todas as formas possíveis.

Ao Prof. Dr. Carlos Renato Rambo, pela confiança depositada, pela orientação e pelo apoio incontestável em todos os momentos do mestrado. És um pesquisador brilhante. “Somos uma Família”.

Ao Prof. Dr. Carlo Requião da Cunha, pelo acompanhamento, para que este trabalho pudesse se tornar o que é.

Ao Prof. Dr. Henri Boudinov, pela confiança depositada, por ceder a mim a utilização do laboratório de microeletrônica, pela amizade criada e corversas, orientações. Mas como ninguém é perfeito: “Bronca no Cássio, sem permissão para justificativas”.

Aos amigos dos Laboratórios de Materiais Elétricos e Materiais Poliméricos da UFSC e Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. Aos queridos amigos Geneviève K.P.S, Edroaldo (vulgo Magrão), Jonathan França, Cristiane Marin, pelas horas de descontração, pela amizade formada, pela cumplicidade criada, pela ajuda sem medir esforços, pelas histórias a serem satirizadas e lembradas. Por último e não menos especial, para Daniela Adamatti, companheira de longa caminhada e sempre disposta à indicação de um Nobel!!! Com vocês (...) Aprendi (...) que a alegria não chega apenas no encontro do achado, mas faz parte do processo da busca. Aprendi a dançar a Vida (...).

(Regra número 1: você deve se divertir.)

SUMÁRIO

Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas.....	V
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	X
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA	3
1.2 OBJETIVOS	4
1.2.1 Objetivo geral	4
1.2.2 Objetivos específicos	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 AEROGÉIS	7
2.2 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO ÓXIDO DE ESTANHO (SnO ₂).....	9
2.3 ESTRUTURA DE BANDAS DO ÓXIDO DE ESTANHO (SnO ₂)	16
2.4 PROCESSO SOL-GEL	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 PREPARAÇÃO DOS AEROGÉIS DE ÓXIDO DE ESTANHO... 29	
3.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS SUBMETIDOS OS AEROGÉS DE ÓXIDO DE ESTANHO.....	33
3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, ESTRUTURAIS DOS AEROGÉIS DE ÓXIDO DE ESTANHO SINTETIZADOS.....	34
3.3.1 Análise de área superficial específica (BET) e distribuição de poros (BJH)	34

3.3.2 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).35
3.3.3 Emissão de Raios X Induzidos Por Partículas (PIXE).39
3.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS UV-Vis).42
3.3.5 Difração de Raios X (DRX).45
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).47
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).47
3.3.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO49
CONCLUSÃO78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS81

Lista de Figuras

Figura 1	Representação da célula unitária do óxido de estanho.	10
Figura 2	Configuração espacial da célula unitária do óxido de estanho (sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênio).	11
Figura 3	Célula unitária tetragonal de SnO ₂ em outra perspectiva visual, onde o plano (110) é destacado na cor cinza. Esféricas brancas representam átomos de oxigênio e pretas átomos de estanho.	12
Figura 4	Superfície do óxido de estanho (a) estequiométrica e (b) em sua forma reduzida.	14
Figura 5	Superfície do óxido de estanho com (a) grupos OH adsorvidas no topo das estrutura, (b) grupos OH com ligações entre átomos de H e (c) e moléculas de H ₂ O.	16
Figura 6	Estrutura eletrônica de bandas de energia do <i>bulk</i> de SnO ₂ .	18
Figura 7	Estrutura eletrônica de bandas de energia da superfície (110) de SnO ₂ .	19
Figura 8	Representação ilustrativa da polimerização do monômero onde: (a) partículas coloidais em suspensão, (b) pequenas cadeias ramificadas, (c) regiões de microgel, (d) o ponto de gel e (e-f) a formação de uma rede.	22
Figura 9	Rotas sol-gel e possíveis produtos obtidos pela secagem do gel. Destaca-se o aerogel e o xerogel	23
Figura 10	Processo completo de obtenção do aerogel.	25
Figura 11	Representação do diagrama de fases do CO ₂ .	26
Figura 12	Evolução da interface vapor-líquido no primeiro tempo da secagem.	28

- Figura 13 Fotografias ilustrando as etapas de transformação de gel 32
no processo de obtenção do aerogel de SnO₂. (a) gel, (b)
envelhecimento, (c) troca de solvente e (d) aerogel.
- Figura 14 Esquema do princípio de funcionamento básico do 36
RBS.
- Figura 15 Esquema do espectro de RBS de um filme fino AB 37
sobre um substrato C.
- Figura 16 Esquema ilustrativo dos processos de perda de energia 38
para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo
da amostra.
- Figura 17 Esquema do princípio de funcionamento básico do 40
RBS.
- Figura 18 Representação esquemática da emissão de raios X e a 41
emissão de elétrons *Auger*.
- Figura 19 Representação gráfica da função Kubelka-Munk à 44
direita e a obtenção do *bandgap* a partir de DRS UV-
Vis à esquerda
- Figura 20 Microscopia eletrônica de varredura em amostra de 49
aerogel de óxido de estanho sem tratamento.
Utilizando-se uma energia de 20 kV e magnitudes de
(a) 30, (b) 60, (c) 80, (d) 100, (e) 130 e (f)150 vezes.
- Figura 21 MET de amostra de aerogel de óxido de estanho sem 51
tratamento.
- Figura 22 MET em amostra de aerogel de óxido de estanho 52
tratadas com (a - b) solução piranha de 0,001 mol/L e (c
- d) temperatura de 300 °C.
- Figura 23 Relação entre as temperaturas do tratamento térmico e a 54
áreas superficiais obtidas. As temperaturas utilizadas
são de 200 °C, 250 °C e 300 °C em relação a amostra
sem tratamento.
- Figura 24 Relação entre os tratamento químicos e a áreas 55
superficiais obtidas. As concentrações utilizadas são de
0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em
relação a amostra sem tratamento.

- Figura 25 Relação entre as temperaturas do tratamento térmico e o volume de poros resultante. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento. 56
- Figura 26 Relação entre os tratamentos químicos e o volume de poros resultante. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento. 57
- Figura 27 Comparação dos difratogramas de amostras de aerogéis de óxido de estanho tratadas termicamente. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento superficial. 59
- Figura 28 Comparação dos difratogramas de amostras de aerogéis de óxido de estanho tratadas quimicamente. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento. 60
- Figura 29 Tamanho médio dos cristalitos calculados para aerogéis de óxido de estanho tratados termicamente a 200 °C, 250 °C e 300 °C, em relação à amostra sem tratamento. 62
- Figura 30 Tamanho médio dos cristalitos calculados para aerogéis de óxido de estanho tratados quimicamente com concentrações de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento. 63
- Figura 31 FTIR das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente e sem tratamento térmico. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento. 64
- Figura 32 PIXE das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente e sem tratamento térmico, detector de Si. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento. 67

- Figura 33 PIXE das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente e sem tratamento térmico, detector de Ge. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento. 69
- Figura 34 Espectros de RBS das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas termicamente. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento. 70
- Figura 35 Gráfico da Absorbância em função da Energia (eV) das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas termicamente. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento. 71
- Figura 36 Gráfico da Absorbância em função da Energia (eV) das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L, HF (40%) em relação a amostra sem tratamento. 72
- Figura 37 Gráfico do *Bandgap* (eV) em função do tratamento térmico realizado nas amostras de aerogel de SnO₂. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento. 74
- Figura 38 Gráfico do *Bandgap* (eV) em função do tratamento químico realizado nas amostras de aerogel de SnO₂. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento. 75

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores do <i>bandgap</i> de acordo com o tratamento realizado.	73
---	----

Lista de Símbolos e Abreviaturas

λ	Comprimento de onda
$K\alpha$	Radiação característica emitida por elemento
E_g	<i>Bangap</i>
d	Distância interplanar
n	Número inteiro correspondente a ordem de difração
F	Força
A	Área
a_o	Parâmetro ajustável
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
RBS	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford
PIXE	Emissão de Raios X Induzidos Por Partículas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CVD	Deposição Química em fase Vapor
DRS UV-Vis	Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível
LDRX	Laboratório de Difratometria e Refletometria de Raios X
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Aerogéis óxidos são sólidos que apresentam propriedades únicas que os tornam candidatos adequados para aplicações optoeletrônicas. Neste trabalho, aerogéis de óxido de estanho (SnOx) foram produzidos, tratados superficialmente e caracterizados. Os aerogéis de óxido de estanho foram sintetizados utilizando uma rota de sol-gel. Num procedimento típico, o tetracloreto de estanho é solubilizado numa solução de co-solvente de H₂O: EtOH. A reação é catalisada com a adição de óxido de propileno lentamente à solução, promovendo a reticulação da solução coloidal de partículas de óxido de estanho para produzir um gel monolítico (alcoogel). Para a secagem dos géis utilizou-se a extração supercrítica com dióxido de carbono. Adsorção de nitrogênio (BET / BJH) foi utilizada para medir a área superficial específica e a porosidade dos aerogéis. Difração de raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar a fase cristalográfica dos nanocristais interligados na rede estrutural do aerogel. Foram utilizadas técnicas analíticas baseadas em feixes iônicos como Emissão de raios X Induzidos por Partículas (PIXE) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), pelas quais a composição elementar dos aerogéis foi avaliada. Fez-se uso da técnica de UV-Vis para se obter informações do *bandgap*, *bandtailing*, profundidade energética das impurezas e condutividade elétrica no material. Os aerogéis secos apresentam uma área superficial específica de cerca de 376 m.g⁻¹, um volume de poro próximo 1 cm³.g⁻¹ e uma densidade de apenas 0,065 g.cm⁻³. O tratamento das amostras foi realizado através das rotas química e térmica. Para esse tratamento utilizou-se soluções piranha com

VIII

diferentes concentrações e ácido fluorídrico (HF) 40%, bem como temperaturas entre 200 °C e 300 °C. Medidas de DRX indicaram o domínio da fase cassiterita (SnO_2) no material, sem presença da fase romarchita (SnO). Mesmo após tratados os aerogéis continuaram apresentando *bandgap* elevado, mantendo-se a característica de isolamento. Pode-se concluir que o SnO_x apresenta uma estrutura estequiométrica

ABSTRACT

Aerogels are solid oxides which have unique properties that make them suitable candidates for optoelectronic applications. In this work, aerogels of tin oxide (SnO_x) were produced, superficially treated and characterized. The tin oxide aerogels were synthesized using a sol-gel process. In a typical procedure, the tin tetrachloride was solubilized in a solution of cosolvent H₂O: EtOH. The reaction was catalyzed adding propylene oxide slowly to the solution, promoting the crosslinking of the colloidal particles of tin oxide to produce a monolithic gel (alcohol gel). Supercritical extraction with carbon dioxide was applied to dry the gels. Nitrogen adsorption (BET / BJH) was used to measure the specific surface area and the porosity of the aerogels. X-ray diffraction (XRD) was used to characterize the crystallographic phase of the nanocrystals in the interconnected structural network of the aerogel. Analytical techniques based on ion beams with Particle Induced X-ray Emission (PIXE) and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) were performed, in which the elemental composition of the aerogels was evaluated. It was made use of UV-Vis technique to estimate the bandgap, bandtailing, energetic depth impurities and electric conductivity of the aerogels. The dried aerogels presented a specific surface area of about 376 mg⁻¹, a pore volume of around 1 cm³. g⁻¹ and a density of 0.065 g.cm⁻³. The treatment of the samples was performed through chemical and thermal processes. To this treatment Piranha solutions were used with different concentrations and hydrofluoric acid (HF) 40% and temperatures between 200 °C and 300 °C. XRD measurements reported predominance of cassiterite phase (SnO₂) in the

material, without the presence of romarchite phase (SnO). Even after treated the aerogels keep showing high bandgap, keeping the characteristic of almost isolation. It can be concluded that the SnO_x present stoichiometric structure.

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais adequados às mais diversas finalidades tem sido uma constante na história humana. O nível tecnológico característico das diversas civilizações humanas que se sucederam ao longo da história sempre esteve intimamente ligado aos materiais por elas empregados. Isto se reflete, por exemplo, na denominação de Idade da Pedra, do Ferro e do Bronze, para distintos períodos de nossa pré-história. Esta constatação se faz ainda mais presente nos dias atuais. De fato, não podemos esquecer que a atual era da informação só se tornou possível graças ao advento da Mecânica Quântica, dada por Bohr, de Broglie, Heisenberg, Schrödinger e outros, bem como ao desenvolvimento de processos de purificação e dopagem controlada de semicondutores. Enquanto a primeira estabeleceu as bases teóricas para a construção de dispositivos semicondutores, foi a disponibilidade de materiais e técnicas avançadas que permitiu a realização dos mesmos, em escala industrial. A tecnologia futura depende, em grande medida, do desenvolvimento presente de novos materiais e modificação do processo de fabricação dos já existentes, a fim de promover suas propriedades.

A complexidade, nos materiais, pode ser descrita como a ciência que estuda estruturas físicas ou matemáticas que possuem componentes heterogêneos e indissociáveis - do latim, *complexus*, aquilo que é tecido em conjunto. Seus componentes devem ser heterogêneos, caso contrário cairíamos em uma situação clássica de sistemas amorfos e devem ser indissociáveis no sentido de que o entendimento do componente em si pouco ajuda na compreensão da estrutura completa.

O desenvolvimento de novos materiais e novas rotas de síntese constitui um processo laborioso, que depende em grande parte da habilidade e grau de conhecimento do pesquisador, mas que não raras vezes também ocorre como obra do acaso. Com o avanço das nanotecnologias tornou-se possível estudar experimentalmente muitos dos conceitos de complexidade através da iteração entre nanoestruturas e a modificação estrutural a que são passíveis. Com isto, é possível levantar hipóteses sobre uma série de propriedades emergentes nesta classe de materiais.

Um material que permite fazer este tipo de estudo e ao mesmo tempo oferece perspectivas em diversos setores da eletrônica é o aerogel. Um aerogel pode ser descrito como um material mesoporoso (poros entre 2 e 50 nm), com poros abertos, cuja porosidade é pelo menos 50% de seu volume, podendo chegar a 99,9%, e que possui cristalito menor que 50 nm (PIERRE, 2002). Pode-se entender assim, aerogéis como cadeias mesoscópicas de nanoparticulados. Isto confere ao material, por exemplo, altíssima área superficial específica e baixíssima densidade. Logo, o aerogel é um sólido extremamente leve, derivado de um processo de gelificação, no qual a parte líquida do gel formado, é substituída por um gás. Devido as notáveis propriedades (excelente eficiência de isolamento térmico e elétrico) e características físicas (baixa densidade e difusão da luz), esse material foi apelidado de fumaça sólida (HUSING,1998).

1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Aerogéis possuem propriedades de alto interesse para a eletrônica. Para isso, uma questão fundamental emerge: como modificar e aprimorar suas propriedades eletrônicas? Apesar de sua potencialidade, aerogéis precisam ser melhor compreendidos e desenvolvidos. Os aerogéis óxidos, por exemplo, são materiais de aplicações versáteis, devido à sua alta porosidade e únicas propriedades físicas e químicas. Embora leves, os aerogéis fabricados atualmente são extremamente frágeis e quebradiços, o que limita sua aplicabilidade prática.

Isto, por consequência, traz uma gama de questões a serem respondidas. Primeiramente, como produzir um aerogel de elevada área superficial específica que apresente propriedades eletrônicas? Como será o transporte eletrônico em um material como este? Ou ainda: é possível obter comportamento semicondutor nestes materiais? Caso possível, como ficaria sua estrutura de bandas através da modificação estrutural? De posse de respostas para estas questões podemos finalmente levantar uma questão tecnológica: É possível modificar a rede estrutural de aerogéis de óxido de estanho, valendo-se de sua área superficial específica elevada, para promover suas propriedades eletrônicas? Esta questão é o “coração” deste trabalho.

Para chegar nesta questão são oferecidos alguns *insights* para as questões científicas apresentadas. É possível obter um aerogel semicondutor de elevada área superficial específica? Estudos com óxido de estanho não-estequiométrico (SnO_x) mostram que é possível obter

condutividade em um modo vítreo produzido por deposição química em fase vapor (CVD) (YUSTA, 1997 - CHEPIK, 2001). Apesar do material ainda não apresentar área superficial específica elevada, ele apresenta transparência óptica na região do visível (GIRALDI, 2006). Seu estado xerogel, no entanto, apresenta comportamento semicondutor (FONTANESI, 1998 - THORP, 1896). Estas características tornam o óxido de estanho um bom candidato para estudo em sua forma aerogel.

Baseado no exposto acima, este projeto de pesquisa propõe a modificação estrutural de aerogéis de óxido de estanho (SnO_2) sintetizados pelo processo sol-gel, afim de caracterizar as alterações na rede estrutural e suas propriedades eletrônicas. Foram sintetizados aerogéis de SnO_2 para se obter um material que fornecesse as melhores características a uma estrutura porosa, constituinte da rede estrutural a ser modificada por tratamentos superficiais.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

- Avaliar os efeitos de modificações estruturais através de processos químicos e térmicos, nas propriedades estruturais e eletrônicas de aerogéis de óxido de estanho aplicados a optoeletrônica.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar aerogéis de SnO_x.
- Obter os parâmetros que correlacionem as propriedades elétricas com a síntese e tratamentos superficiais dados aos aerogéis de óxido de estanho.
- Avaliar as propriedades físico-químicas, estruturais e elétricas antes e após tratamentos superficiais, dentre esses, tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes e tratamentos químicos.
- Determinar como ocorre o transporte eletrônico através da rede nanoestruturada do óxido de estanho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AEROGÉIS

Desde sua descoberta em 1931 por Steven Kistler (KISTLER, 1937), várias propriedades foram incorporadas aos aerogéis. Por exemplo, recentemente foi reportada a fabricação de aerogéis com propriedades magnéticas (CASAS, 2002 - MARTINEZ, 2003) e evidenciado o comportamento semicondutor de aerogéis de calcogenetos (MOHANAN, 2005; ARACHCHIGE, 2006).

As propriedades fundamentais de aerogéis continuam a atrair a atenção da comunidade científica pelas suas possíveis aplicações. Carlos Garcia (GARCIA, 2003), reportou a utilização de um material altamente poroso como seletor biocompatível de particulados. Outras aplicações tais como núcleos magnéticos para dispositivos de microondas, gravação magnética, memórias eletrônicas e supercapacitores já foram também demonstradas (SCHIMITT, 2001).

Aerogéis possuem a menor condutividade térmica conhecida podendo chegar a 1 mW/m-K (HRUBESH, 1994). Isto é explicado pelo fato deste material apresentar geometria fractal. Fractais podem ser entendidos como entidades geométricas que apresentam propriedades estruturais invariantes em escala. Estas entidades apresentam vibrações localizadas denominadas fráctons (ALEXANDER, 1982). Estruturas fractais com baixa distância de correlação são bastante susceptíveis a desordem. No caso do triângulo de Sierpinski, por exemplo, foi observado que pequenos graus de desordem de ligação formam *clusters*

de percolação na densidade de estados. Isto forma caminhos Euclidianos no material que elevam a transmissão térmica significativamente.

Por outro lado, a medida que o material adquire um grau de desordem elevado, ele entra em um regime de dimensão fractal estatística e então é observada localização de Anderson (ANDERSON, 1958), o que é comum em materiais amorfos. Observa-se então que a condutividade do material tende a ser reduzida e apresenta uma dependência direta com a temperatura de forma mais intensa do que em metais (MOULOPOULOS, 1999).

Este comportamento torna tanto a transmissão térmica como a transmissão eletrônica bastante limitadas nesta classe de materiais. Por exemplo, o aerogel de sílica possui condutividade térmica na ordem de 20 mW/m-K e condutividade elétrica na ordem de 10^{-18} S/cm. Se por um lado a baixa condutividade térmica encontra diversas aplicações na eletrônica, a baixa condutividade elétrica limita suas aplicações para apenas como isolante. Pesquisas têm sido conduzidas no sentido de se produzir materiais complexos que apresentem baixa condutividade térmica, porém com alguma condutividade elétrica. Por exemplo, Nicholas Leventis (LEVENTIS, 2009) produziu aerogéis de ferro através de um processo carbotérmico do aerogel de óxido de ferro. Outra alternativa apareceu em 2001, quando sintetizou-se aerogéis calcogenetos através da técnica de microemulsão (MOHANAN, 2005). Assim como a produção de aerogéis metálicos de ferro através da combustão direta de complexos deste metal (TAPPAN, 2010). Todas estas opções, contudo, produzem materiais com área superficial específica reduzida ($< 300 \text{ m}^2/\text{g}$), o que torna as paredes do aerogel espessas, produzindo transporte eletrônico clássico.

Tendo esses conceitos por base, deseja-se diante das modificações estruturais realizadas nos aerogéis sintetizados e posteriormente tratados superficialmente, compreender como ocorre o transporte eletrônico entre a banda de condução e a banda de valência desse material, bem como compreender as alterações coexistentes à variação do *bandgap*.

2.2 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO ÓXIDO DE ESTANHO (SnO₂).

O óxido de estanho é um composto inorgânico, encontrado na natureza na forma do minério cassiterita. O SnO₂ é um material semicondutor amplamente estudado quanto a presença de dopantes, como por exemplo: antimônio (Sb), flúor (F), zinco (Zn) e o índio (In). A dopagem é usada com o objetivo de diminuir a resistividade ou para aumentar o coeficiente de reflexão na região do infravermelho. Por apresentar como principais características: alta transmitância óptica na região do UV-Vis (acima de 80% em média e até maior que 90% para certas dopagens); condutividade elétrica; reflexão à radiação infravermelha; possuir uma elevada temperatura de fusão (>1930 °C), ser praticamente inerte quimicamente, além de uma boa aderência ao vidro, tem sido amplamente utilizado em células solares, dispositivos optoeletrônicos, sensores de gás e outros tipos de dispositivos (SILVA FILHO, 2012; MAGALHÃES, 2001).

Em 1983, Munnix *et al.* (MUNNIX, 1983), afirmou que o SnO₂ apresentaria uma estrutura cristalina tetragonal do rutilo (TiO₂),

demonstrado na Figura 1, com grupos: pontual D_{4h}^{14} e espacial $P42/mnm$. Sua célula unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio, com número de coordenação 6:3 ($Sn^{4+}=6$ e $O^{2-}=3$), ou seja, cada átomo de estanho está rodeado por um octaedro distorcido de seis átomos de oxigênio, sendo que cada átomo de oxigênio possui três estanhos como seus vizinhos mais próximos, dispostos nos vértices de um triângulo equilátero, conforme verificado na Figura 2 (RANGEL, 2011).

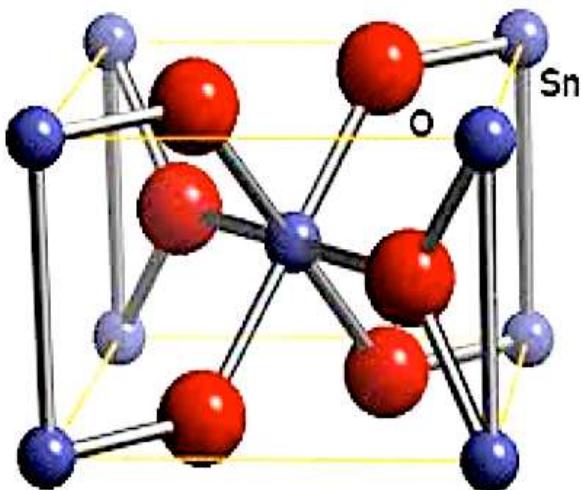


Figura 1: Representação da célula unitária do óxido de estanho. Disponível no site www.webelements.com.

Porém, em 1990 de acordo com relato de Hou *et al.* . (HOU, 1966), se um íon estanho for substituído por um íon com subnível 3d,

ocorrerá uma distorção axial, que é introduzida em consequência do raio atômico e carga elétrica diferentes. Cristais iônicos de SnO₂ apresentam a relação entre os raios de 0,49 nm para Sn⁴⁺/O²⁻ e de 2,03 nm para O²⁻/Sn⁴⁺ (RANGEL, 2011).

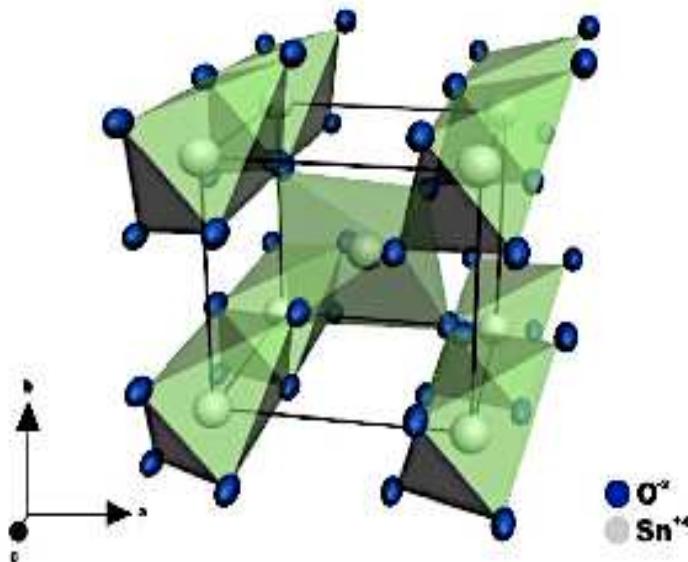


Figura 2: Configuração espacial da célula unitária do óxido de estanho (sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênio) (RANGEL, 2011).

Embora o SnO₂ possua a mesma estrutura do rutilo (TiO₂), as diferenças na estrutura eletrônica do titânio em relação ao estanho tornam as ligações do estanho, com os íons de oxigênio, mais fracas. Logo, diferentes arranjos superficiais podem existir no SnO₂. As ligações entre os íons O²⁻ apresentam-se fortes na superfície de TiO₂, resultando em drásticas mudanças na estrutura eletrônica da superfície do rutilo a remoção de qualquer um deles. Porém, no caso do SnO₂, os íons O²⁻ são facilmente removidos e substituídos, dependendo do

tratamento térmico dado à superfície em uma amostra de SnO₂ (MORAES, 2002).

O plano (110), em destaque na Figura 3 é, em cerâmicos a base de SnO₂, energeticamente favorável e dominante, embora os planos com faces (101) e (011) também sejam comuns. O plano (110) é constituído de uma região neutra que possui três planos de camadas sobrepostas, (O), (2Sn + 2O) e (O), cujas cargas iônicas são, respectivamente, 2⁻, 4⁺ e 2⁻, na superfície da célula. Termodinamicamente e eletrostaticamente, essa é a superfície mais estável, visto que suas ligações, em sua grande maioria, ocorrem entre cátions e ânions e por vez, não ocorre a formação de momentos de dipolo magnético na rede. Portanto, sendo considerada uma superfície estequiométrica, o que desfavorece o transporte eletrônico pela estrutura (MORAES, 2002).

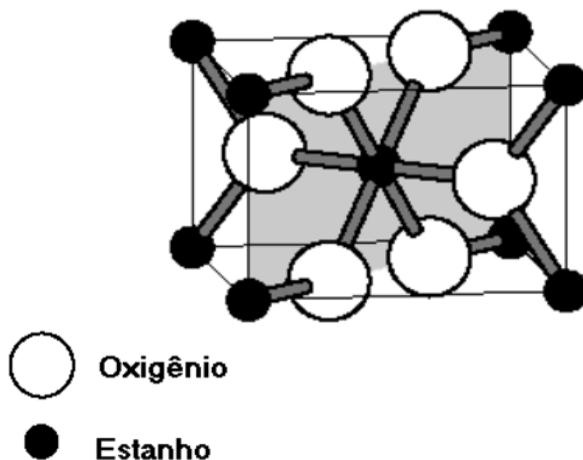
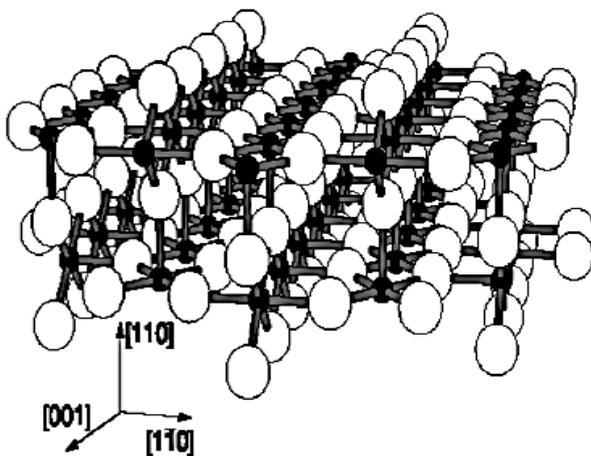
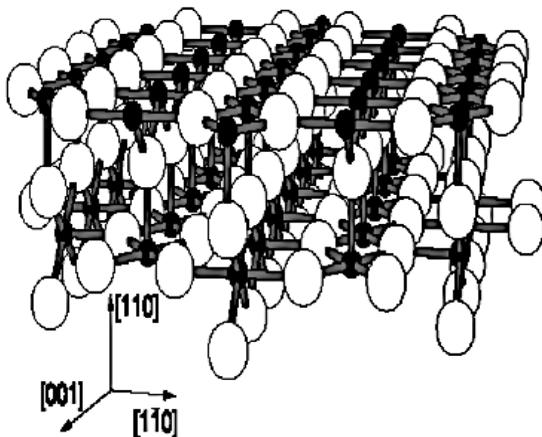


Figura 3: Célula unitária tetragonal de SnO₂ em outra perspectiva visual, onde o plano (110) é destacado na cor cinza. Esferas brancas representam átomos de oxigênio e pretas átomos de estanho.

Após tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, em torno de 700 °C, ocorre a perda de átomos de oxigênio pela superfície estequiométrica, tornando-se uma superfície estequiométrica reduzida. Na Figura 4(a) apresenta-se a superfície estequiométrica de SnO₂ na direção (110) e na Figura 4(b) é detalhada sua forma reduzida, onde a remoção dos átomos de oxigênio é percebida no topo da figura. A redução resulta na mudança do número de coordenação do cátion de estanho de 6 para 4, o que provoca o aumento da densidade eletrônica, bem como torna a superfície susceptível as reações com as moléculas do ambiente (MORAES, 2002).



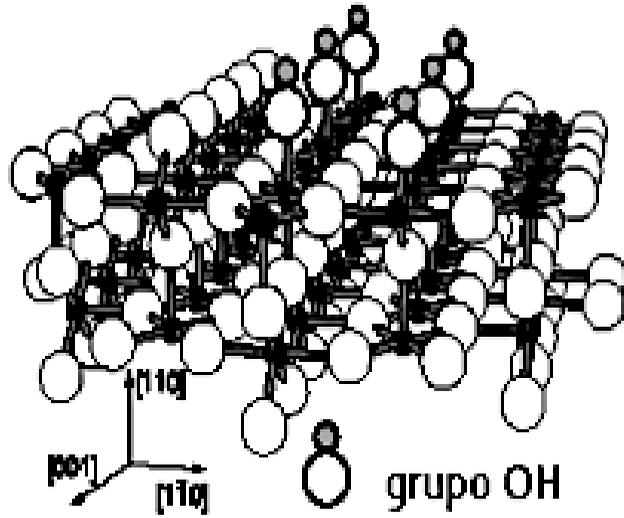
(a)



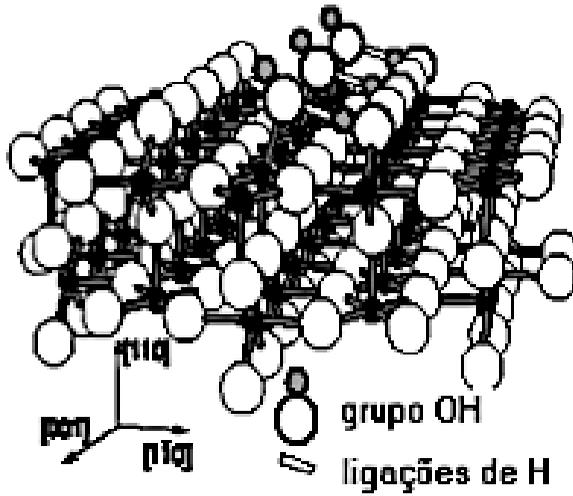
(b)

Figura 4: Superfície do óxido de estanho (a) estequiométrica e (b) em sua forma reduzida (MORAES, 2002).

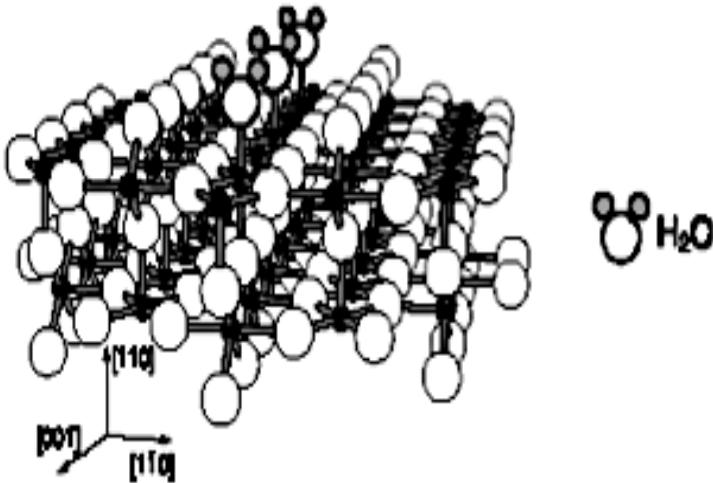
Durante a síntese, ocorre frequentemente na estrutura desse material a adsorção de algumas moléculas como grupos OH, moléculas de H₂O, átomos de H, além de outras formas. Com três distintas planificações a superfície de SnO₂ (110) é apresentada na Figura 5, cuja posição dos grupos incorporados se dá de acordo com a posição de mínima energia. Assim, pode-se observar adsorvidos no topo das estrutura grupos OH (a), grupos OH com ligações entre átomos de H (b) e moléculas de H₂O (c) (MORAES, 2002).



(a)



(b)



(c)

Figura 5: Superfície do óxido de estanho com (a) grupos OH adsorvidas no topo das estrutura, (b) grupos OH com ligações entre átomos de H e (c) e moléculas de H₂O (MORAES, 2002).

2.3 ESTRUTURA DE BANDAS DO ÓXIDO DE ESTANHO (SnO₂)

A disposição dos átomos, aliada às suas características específicas, determina não apenas o tipo de estrutura de um material mas, também, as suas propriedades ópticas e eletrônicas. No caso específico dos semicondutores cristalinos, a periodicidade leva ao surgimento de duas bandas de estados eletrônicos (banda de valência e banda de condução) separadas por um *bandgap* (ou energia necessária para o elétron efetuar a transição entre a banda de valência e a banda de condução).

Durante o processamento do óxido de estanho surgem defeitos cristalinos, como vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais, que agem como sítios doadores de elétrons no SnO_2 , favorecendo o aumento populacional na banda de condução, o tornando semicondutor de banda larga, do tipo-n. O *bulk* SnO_2 apresenta um *bandgap* de energia de aproximadamente 3.6 eV à 300 K e cuja condutividade elétrica é sensível à atmosfera circundante (SENTANIN, 2008).

As propriedades eletrônicas dependem de desvios da composição estequiométrica e concentração de átomos de Sn intersticiais. Logo, o SnO_2 estequiométrico é um condutor pobre à temperatura ambiente. A banda de valência consiste, principalmente, de orbitais O_{2p} e a banda de condução é composta de orbitais Sn_{5s} e Sn_{6s} (MORAES, 2002; SENTANIN, 2008).

Entre os trabalhos publicados, a estrutura eletrônica de bandas de energia do óxido de estanho tem sido motivo de controvérsias, onde devido a complexidade da estrutura eletrônica do material, a determinação precisa da natureza da transição de bandas de energia torna-se difícil. Alguns trabalhos apontam que a natureza do *bandgap* é do tipo direta (SOUZA, 1997; GOLDSMITH, 2006), enquanto outros indicam a presença de *bandgap* indireto (MULVANEY, 1990; GU, 2000). É através de medidas de absorção óptica que estima-se o valor experimental da energia e obtém-se indicações a respeito do tipo de transição do *bandgap* de um semicondutor (FLORIANO, 2009).

As propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas do SnO_2 , são diretamente influenciadas pela estrutura eletrônica do *bulk* e pela estrutura eletrônica das superfícies do material. A estrutura de bandas de

energia do *bulk* e respectivamente as estruturas de bandas das superfícies (110), obtidas através do método de *Tight Binding*, estão apresentadas na Figura 6 e na Figura 7 (FLORIANO, 2009).

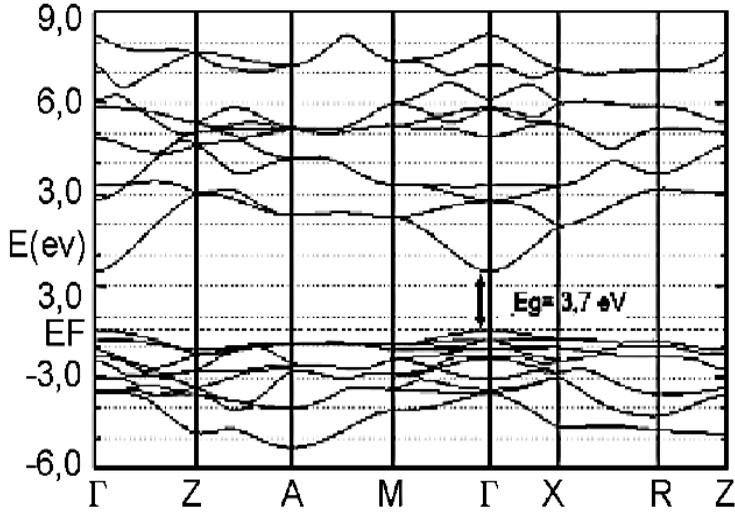


Figura 6: Estrutura eletrônica de bandas de energia do *bulk de* SnO₂ (FLORIANO, 2009).

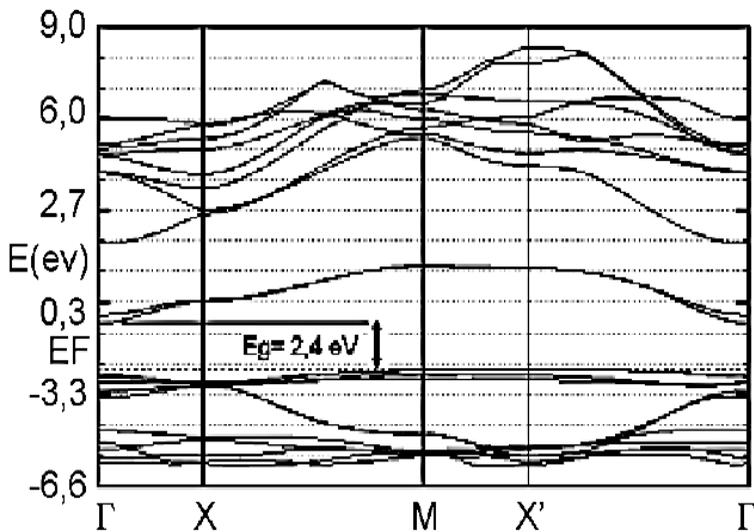


Figura 7: Estrutura eletrônica de bandas de energia da superfície (110) de SnO₂ (FLORIANO, 2009).

Pode-se observar na Figura 6 que a estrutura eletrônica de bandas revela que o topo da banda de valência do *bulk* se encontra no ponto Γ e, por sua vez, apresenta *bandgap* direto, com energia de 3,7 eV. No entanto, verifica-se na Figura 7, que a superfície (110) apresenta *bandgap* indireto entre os pontos X e Γ , com valor de energia 2,4 eV (FLORIANO, 2009). Logo, um mesmo material pode apresentar mais que um valor de *bandgap*, devido aos planos cristalográficos dominantes, assim como devido a condutividade elétrica ser sensível à atmosfera circundante, alterando a relação entre a superfície e o interior do material.

2.4 PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel é um método que recebeu especial atenção quanto à preparação de novos materiais, pois em relação aos processos ou métodos convencionais apresenta inúmeras vantagens. O método sol-gel possibilita sínteses a baixas temperaturas e pressões, assim como proporciona a obtenção de filmes e géis com elevada área superficial, maior controle nas reações de hidrólise e condensação e misturas homogêneas em escala atômica. Logo, tem-se como principal vantagem desse método, a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza, os quais podem ser tratados termicamente a temperaturas relativamente baixas, permitindo assim um controle do material final a ser obtido e suas propriedades (HUSING, 1998; MAGALHÃES, 2001).

O método sol-gel é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal, em que a fase dispersa é um sólido e o meio de dispersão é líquido, sendo denominada sol, por conseguinte, há a formação de um material de dupla fase: um corpo sólido que é ocupado por um solvente, ou seja, gel úmido.

Os compostos iniciadores, comumente chamados de precursores, consistem de um metal circundado por inúmeras ligações e tratam-se normalmente de sais inorgânicos ou compostos orgânicos. Os precursores passam por duas reações químicas na preparação do sol, a hidrólise e a condensação, as quais resultam da adição de um ácido ou uma base catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou *clusters* em um líquido (solvente aquoso). Trata-se de partículas sólidas muito pequenas, na ordem de 1 a 1000 nm, que se mantém suspensas através de interações denominadas forças de curto intervalo: interações

de Van der Waals e cargas superficiais (HUSING, 1998; MAGALHÃES, 2001).

A Figura 8, ilustrativa do processo sol-gel, pode-se observar que o sistema é inicialmente constituído por partículas coloidais em suspensão (sol) (a). Ocorre o aglomeramento ordenado destas partículas e a formação de pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de microgel, ou seja, regiões em que as curtas cadeias começam a se unir e onde o índice de refração, bem como a densidade, são próximos aos da dispersão, e portanto não precipitam (c). Com o decorrer do tempo o sistema passa a apresentar um comportamento viscoelástico, que ocorre quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge mais da metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e - f). Dá-se assim a transição sol-gel, também chamada gelificação (MAGALHÃES, 2001).

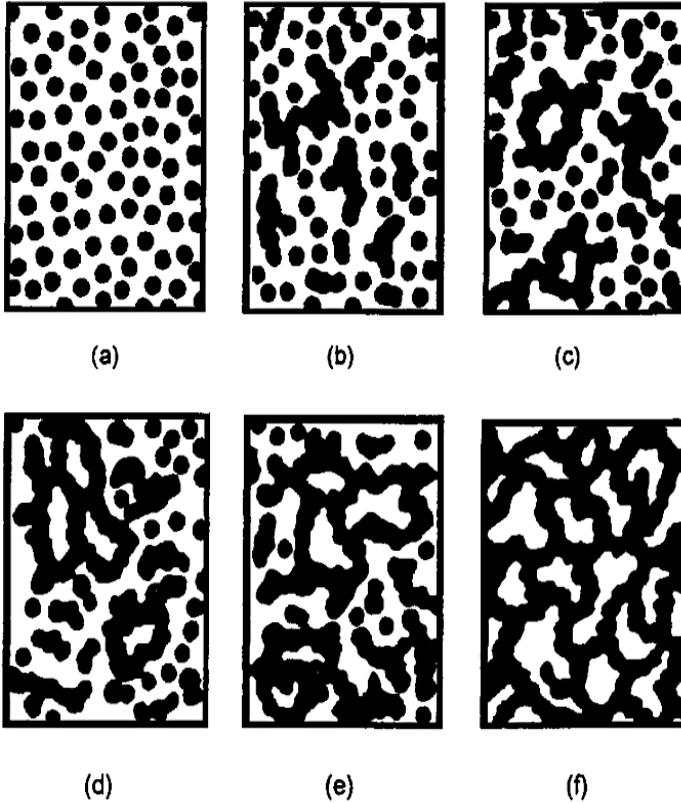


Figura 8: Representação ilustrativa do processo sol-gel onde: (a) partículas coloidais em suspensão, (b) pequenas cadeias ramificadas, (c) regiões de microgel, (d) o ponto de gel e (e-f) a formação de uma rede (MAGALHÃES, 2001).

O gel é uma rede sólida ocupada por um líquido. Na Figura 9, a qual mostra as rotas a partir do solução coloidal e possíveis produtos obtidos, observa-se na rota de formação do gel que quando o solvente é removido, o gel úmido pode ser convertido a um xerogel, cerâmica nanoparticulada densa, através da secagem a temperatura e pressão

ambiente ou convertido a um aerogel por uma secagem acima de uma pressão e uma temperatura críticas específicas. Na figura também observa-se a obtenção de filmes com nanopartículas uniformes através da precipitação da solução coloidal, assim como filmes densos através do recobrimento e de fibra cerâmica através da centrifugação, entre outros materiais, com aplicações tecnológicas completamente distintas (MAGALHÃES, 2001; SABILA, 2009).

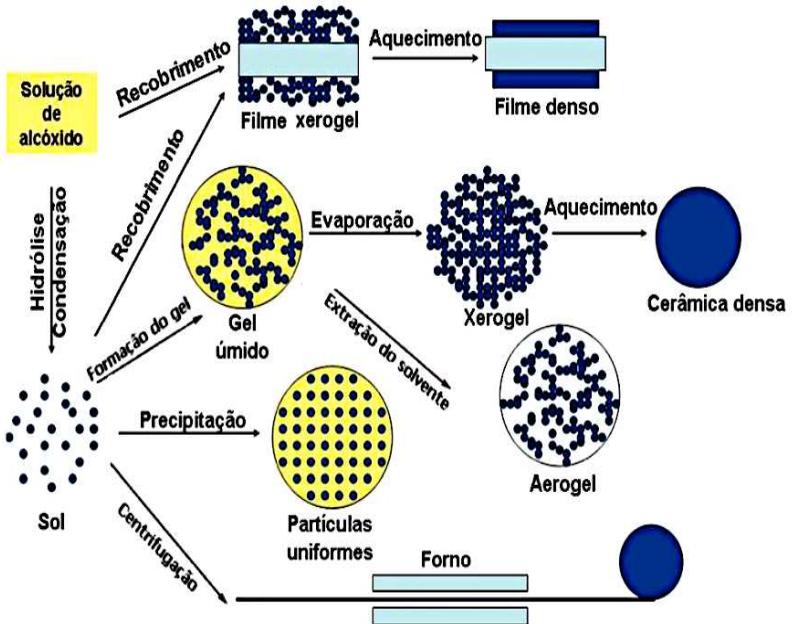


Figura 9: Rotas sol-gel e possíveis produtos obtidos pela secagem do gel. Destaca-se o aerogel e o xerogel (Modificada de SABILA, 2009).

No caso do aerogel, algumas etapas importantes sucedem o processo sol-gel até que ocorra a secagem. O processo sol-gel pode ser dividido, segundo Brinker *et al.* (BRINKER, 1990) , em cinco etapas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e, se necessário, tratamento térmico. A Figura 10 evidencia o processo completo de obtenção do aerogel, onde observa-se que após a gelificação, ocorre o envelhecimento do gel, ou seja, tempo em que o gel permanece em contato com o solvente até terminar o processo de polimerização. Assim então, é submetido à secagem sob pressão e temperatura controladas para obtenção do aerogel.

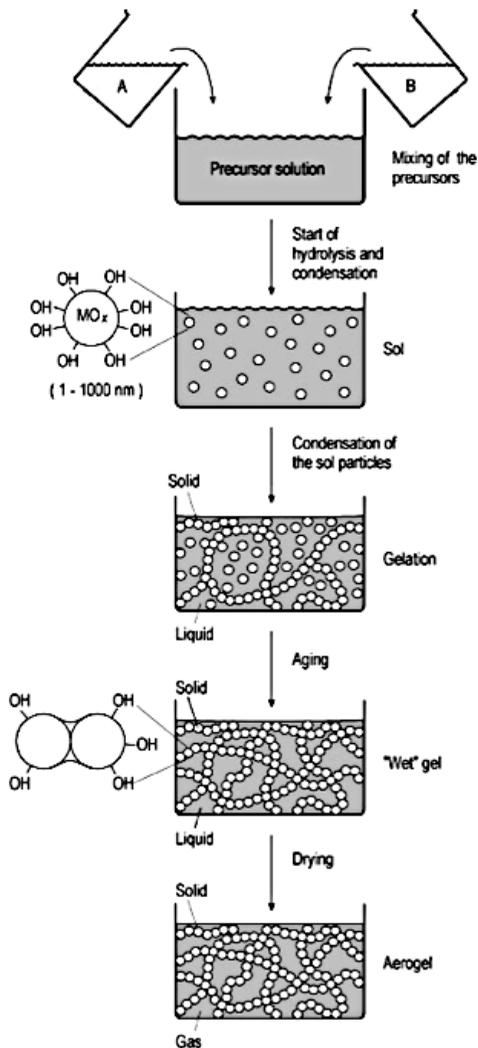


Figura 10: Processo completo de obtenção do aerogel (HUSING, 1998).

Os aerogéis normalmente são produzidos por secagem supercrítica, ou seja, pela extração do componente líquido (solvente)

presente no gel, que é substituído pelo CO_2 líquido, o qual no decorrer do processo converte-se lentamente em CO_2 gasoso. Isso permite ao solvente ser vagarosamente retirado, sem causar o colapso da rede sólida do gel devido a tensão superficial e a capilaridade, como ocorreria com evaporação convencional.

Diferente de liofilização, esse processo não é baseado no ponto triplo do solvente, mas no ponto crítico. De acordo com o diagrama de fases de pressão-temperatura do CO_2 (Figura 11), há um ponto no qual a fase gasosa e a fase líquida não se diferem, apresentam-se de forma homogênea. Não havendo diferença na densidade entre a fase gasosa e a fase líquida, a tensão superficial do solvente desaparece e preserva-se a estrutura dos poros. O ponto crítico para o dióxido de carbono ocorre a uma pressão de 73,8 bar e a uma temperatura de 31,1 °C (DE CONTO, 2012).

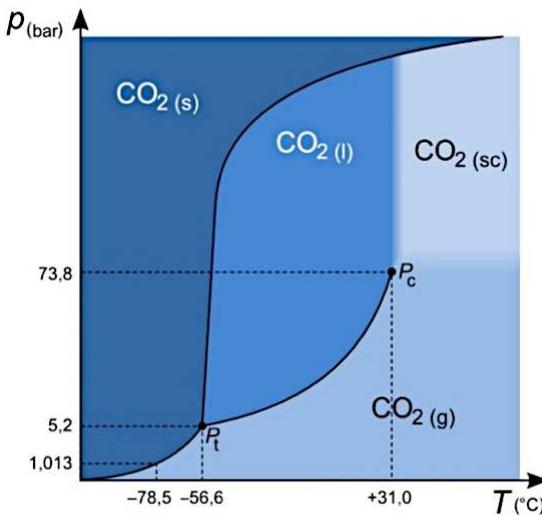


Figura 11: Representação do diagrama de fases do CO_2 (DE CONTO, 2012).

Para um resultado satisfatório, duas outras fontes de deformação permanente devem ser observadas. O grau de dilatação do solvente contido no interior dos poros não pode influenciar a estrutura do material sólido. Por esta razão, a taxa de aquecimento deverá ser baixa para evitar o aparecimento de tensões e assim causar deformação e fraturas na rede. Outra observação importante diz respeito à despressurização, que, se realizada muito rapidamente, faz com que o fluido que se encontra no interior gel não possua tempo para difundir-se, de modo que permanece no interior do material e se expanda, causando a ruptura da estrutura do gel. Como o gel é constituído de 90% de líquido e 10% de sólido (aproximadamente), há uma diminuição acentuada das propriedades elásticas, o que implica na deformação do material, fazendo com que ocorram as rupturas. Por outro lado, a estrutura do gel é altamente reativa, de modo que a deformação sofrida possa ser recuperada rapidamente (DE CONTO, 2012).

Assim, para se obter um aerogel, é realizada a extração supercrítica do solvente contido no interior dos poros do gel úmido. Nesse processo há interações significativas entre o líquido e o sólido poroso, provocando contrações capilares. Quando o líquido contido nos poros começa a evaporar, o raio de curvatura do líquido sobre a superfície dos poros diminui, o que pode ser visualizado na Figura 12. Esta curvatura provoca o aparecimento de uma diferença de pressão, cuja intensidade é dada pela Lei de Laplace – Quanto maior o raio do poro, maior a tensão na parede requerida para resistir uma dada pressão interna do fluido (DE CONTO, 2012).

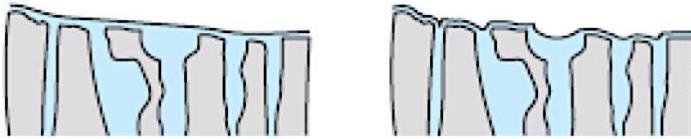


Figura 12: Evolução da interface vapor-líquido no primeiro tempo da secagem (DE CONTO, 2012).

A curva da interface líquido-vapor indica que o líquido se encontra sob estado de tensão. Em contraste, a estrutura do sólido sofre uma tensão de compressão e devido à sua baixa resistência pode romper. Assim, se o raio de curvatura diminui de forma gradual, a contração sofrida pelo gel está sendo controlada, evitando danos e o colapso estrutural.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados i) os métodos experimentais utilizados para preparar os aerogéis de óxido de estanho utilizados ao longo de todo o trabalho, ii) os métodos de tratamentos superficiais utilizados, juntamente com os parâmetros do processo e iii) os métodos de análise e caracterização físico-química, estrutural e elétrica dos aerogéis, tais como espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), difração de raios X (DRX), análise de área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MEV), emissão de raios X induzidos por partícula (PIXE), espectroscopia de ultra violeta na região do visível (UV-Vis) e espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3.1 PREPARAÇÃO DOS AEROGÉIS DE ÓXIDO DE ESTANHO.

Os aerogéis de óxido de estanho foram preparados utilizando-se a rota sol-gel, cuja metodologia de preparação desses materiais, partiu originalmente de um sol de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido de estanho foi obtida via reações de polimerização inorgânica. Em procedimento típico, 0,65 g de tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) da Sigma Aldrich, como uma fonte de estanho, foram solubilizados em 3 mL de uma solução solvente de H_2O : EtOH de concentração 1:2. Essa solução foi mantida sob agitação magnética até a homogeneidade da mesma, por um período de 15 minutos. Este sal de estanho sofreu assim hidrólise, de modo a formar

uma solução coloidal de hidróxido de estanho, a qual foi catalisada com 0,8 mL de óxido de propileno, gotejado vagarosamente sob esta solução.

O epóxido atua como um eliminador de ácido na reação de polimerização, conduzindo a hidrólise e condensação da espécie metálica hidratada. Resultando em uma fase de gel de SnO_x – Figura 13(a). Ocorre durante o processo de gelificação, o aumento lento e uniforme no pH da solução, o que conduz à formação dessas espécies metálicas hidrolisadas, que unem-se através da olação (da condensação via olação tem-se a formação de pontes hidroxio entre dois centros metálicos) e oxolação (da condensação via oxolação tem-se como produto a formação de ligações de oxigênio entre dois centros metálicos), para resultar em uma solução coloidal de partículas de óxido de estanho, que em seguida sofre reticulação para produzir um gel monolítico (alcoogel). Nesse caso, o íon Sn^{+4} hidratado atua como um ácido que, após a adição de óxido de propileno, gera as espécies hidroxilados que servem como blocos de construção para a fase de condensado (GASH, 2001).

Esse alcoogel foi mantido em etanol por 24 horas – Figura 13(b), para ocorrer todo o processo de condensação (polimerização) da rede estrutural. Posteriormente foi realizada a troca do solvente etanol por acetona – Figura 13(c). A partir desse momento, durante 7 dias consecutivos, houve simultâneas trocas do solvente acetona, para lavar as impurezas residuais da síntese, contidas no interior do gel. Lembra-se que se tratam de géis nanoestruturados onde a difusão do solvente dentro da rede estrutural é lenta e de extrema necessidade para que ocorra a lavagem dos subprodutos da síntese. Após, realizou-se o processo de secagem supercrítica com CO_2 e então obtenção de aerogéis estruturados

com diâmetro aproximado de 10 milímetros e altura de 4 milímetros – Figura 13(d).

Para a síntese dos géis de óxido de estanho, utilizou-se a infraestrutura de sala limpa do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS, onde parâmetros de temperatura, umidade, tratamento de ar, esterilização de vidraria e higienização eram rigorosamente seguidos. Os reagentes, individualmente utilizados eram por conseguinte, da mesma origem. E os parâmetros de síntese e secagem, após determinados, permaneceram sempre os mesmos. Trabalhou-se com dimensões pequenas (9 mm x 3 mm) para os géis.

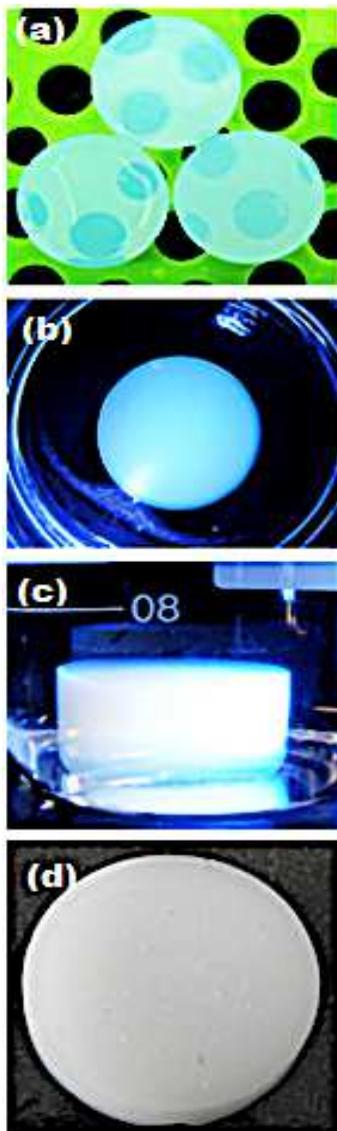


Figura 13: Fotografias ilustrando as etapas de transformação de gel no processo de obtenção do aerogel de SnO₂. (a) gel, (b) envelhecimento, (c) troca de solvente e (d) aerogel.

3.2 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS SUBMETIDOS OS AEROGÉS DE ÓXIDO DE ESTANHO.

Para o tratamento superficial duas rotas foram seguidas: *i*) tratamentos químicos, *ii*) tratamentos térmicos. Os tratamentos químicos foram realizados utilizando-se soluções piranha (ácido sulfúrico + peróxido de hidrogênio 30% - concentração 3:1) em concentrações de 0,001, 0,01 e 0,1 mol/L. As amostras foram imersas nas soluções por um intervalo de tempo de um minuto, seguida de rápida imersão em ácido fluorídrico (HF) 40%. Foi também utilizado apenas ácido fluorídrico (HF) 40% para comparação. As amostras foram imersas durante 15 segundos. Em sequência, realizou-se uma nova troca de solvente. Finalmente as amostras foram lavadas para remoção dos ácidos residuais. O objetivo do tratamento químico com solução piranha foi oxidar a superfície de forma a homogeneizá-la com terminações Sn-OH. A finalidade de utilizar o HF no procedimento é desidratar a superfície Sn-OH, substituindo o grupo hidroxila (-OH) por flúor (F), formando Sn-F. Dessa forma não se obteve amostras condutoras.

Os tratamentos térmicos foram realizados sob atmosfera inerte (fluxo contínuo de argônio), forno de RTA (Rapid Thermal Annealing) e sob atmosfera oxidante, forno cerâmico convencional. No primeiro procedimento, as amostras permaneciam 15 minutos e no segundo, 30 minutos sob temperaturas de 200 °C, 250 °C e 300 °C. No forno de RTA a rampa de aquecimento era de 10 segundos, ou seja, em 10 segundos o material passava a ser exposto à temperatura desejada. Já no forno cerâmico a rampa de aquecimento foi de 2 °C/min. As amostras tratadas termicamente em atmosfera oxidante sofreram fratura durante o

processo. O fato ocorreu devido a liberação de oxigênio estrutural para a atmosfera na forma de gás oxigênio e gás carbônico, após reação com o ambiente rico em oxigênio.

3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, ESTRUTURAIS DOS AEROGÉIS DE ÓXIDO DE ESTANHO SINTETIZADOS.

3.3.1 Análise de área superficial específica (BET) e distribuição de poros (BJH).

O conhecimento da superficial dos materiais é, sem dúvida, de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos de superfície. O método BET (Brunauer- Emmet-Teller) e Barret-Joyner-Halenda (BJH) consiste na fisissorção (adsorção/dessorção física) de um gás inerte (neste caso o N_2) a baixas temperaturas. Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área superficial específica do aerogel, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade desse material, ou do suporte, obtendo-se, desse modo, a área acessível à utilização. Essa técnica realiza a análise das propriedades texturais dos materiais, área superficial, volume, tamanho, distribuição e geometria do poro. Além disso, também revela a medida de área superficial que está relacionada com a micro e mesoporosidade.

Dessa forma, para a obtenção de informações a respeito da textura dos materiais como a área de superfície específica, volume e forma de poros, o método mais utilizado é o que consiste no estudo das

isotermas de adsorção/dessorção de gases inertes. Desta forma, os aerogéis de óxido de estanho sintetizados foram analisados por meio de medidas em BET e BJH (BRUNAUER, 1938; SUSAN, 2012).

Os ensaios de BET e BJH foram realizados nos aerogéis de SnO_2 em um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA-1200 do Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) da Universidade Federal de Santa Catarina utilizando gás nitrogênio para a adsorção, baixas temperaturas de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg. Anteriormente à análise, o processo de degaseificação da amostra foi necessário, onde a mesma foi submetida a vácuo a uma temperatura constante de 100 °C, por um período de duas horas, para eliminação de possíveis contaminantes presentes. Submeteu-se, então, a amostra a um fluxo de nitrogênio gasoso, sendo que durante a determinação da área superficial específica, a cápsula que continha o material a ser analisado foi imersa em nitrogênio líquido.

3.3.2 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).

A técnica de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) consiste em incidir um feixe monoenergético de íons de alta energia que sofreram colisões com os átomos do alvo, geralmente íons de He^+ com energia de até 3 MeV, e detectar a energia das partículas retroespalhadas (*Backscattering*) – Figura 14. No decorrer do processo de colisão, os íons incidentes perderão energia por colisões com os átomos do material, onde a taxa de redução de energia da partícula espalhada (ou retroespalhada) irá depender da razão entre a massa da partícula

incidente e do átomo alvo. Assim permitindo identificar qual a massa dos átomos do alvo e portanto qual elemento químico correspondente (MARIN, 2010; DEBASTIANI, 2012).

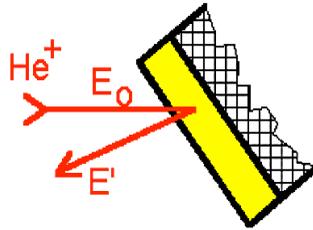


Figura 14: Esquema do princípio de funcionamento básico do RBS. Disponível em www2.if.usp.br.

A composição elementar do material analisado é obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas, bem como a quantidade de átomos presentes. Uma das aplicações da análise de RBS é a identificação de impurezas de superfície, sendo com essa finalidade utilizada nesse trabalho. Um esquema do espectro de RBS de um filme de composição genérica AB depositado em um substrato C, leve e de espessura infinita, onde A tem massa maior que B, é mostrado na Figura 15.

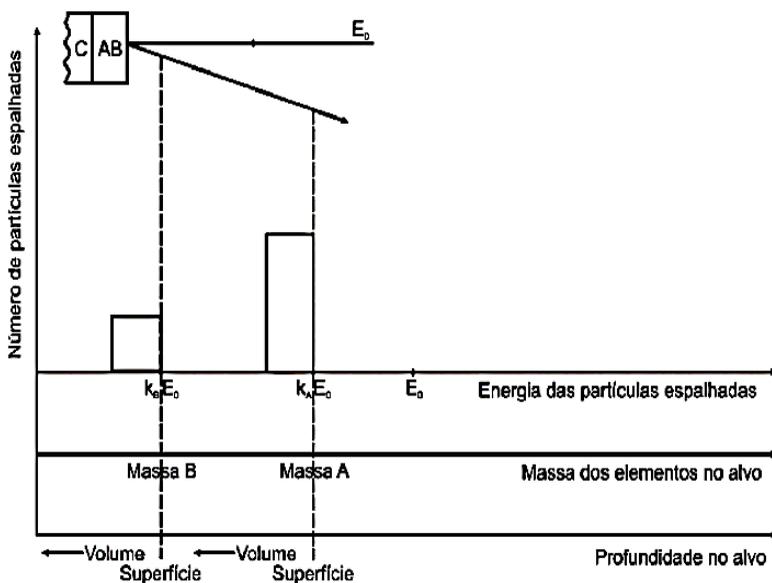


Figura 15: Esquema do espectro de RBS de um filme fino AB sobre um substrato C (MARIN, 2010).

De grande importância em RBS, o fator cinemático (K), é responsável pela análise elementar qualitativa, ou seja, é responsável por determinar onde no espectro tem-se a contagem para um determinado átomo. Esta grandeza depende diretamente da energia inicial (E_0) e da energia após a colisão (E), como mostra a Eq. 1 (MARIN, 2010):

$$K = \frac{E_0}{E} \quad (1)$$

A técnica de RBS, pode assim, ser resumida da seguinte maneira: quando a amostra é atingida pelas partículas do feixe de He^+ , a maioria delas permanece dentro da amostra, sendo que 1 a cada 10000 é

retroespalhada. Dessas partículas retroespalhadas, apenas algumas vão atingir o detector. Ao atingir o detector é produzido um pulso, este sinal é processado por um analisador multicanal que o classifica conforme a sua amplitude que corresponde a uma escala em energia. Como resultado obtém-se uma tabela de contagens por energia, que é o espectro de RBS. A Figura 16 mostra os eventos do retroespalhamento que ocorrem na superfície da amostra e em uma profundidade d na amostra.

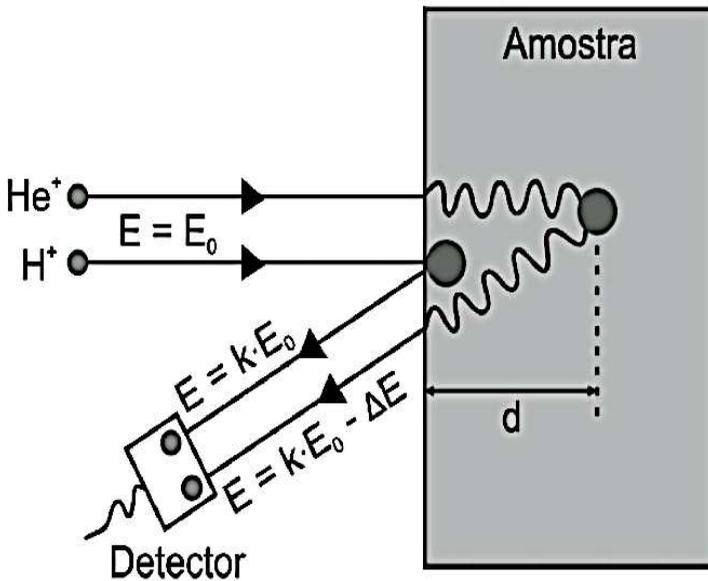


Figura 16: Esquema ilustrativo dos processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo da amostra (MARIN, 2010).

A expressão do fator K em função dos diversos parâmetros envolvidos na colisão é (Eq. 2) (MARIN, 2010):

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2)$$

Onde:

M_1 – Massa atômica da partícula incidente;

M_2 – Massa atômica da partícula do alvo;

θ – ângulo de retroespalhamento com relação à trajetória inicial

A composição elementar dos aerogéis de óxido de estanho foi avaliada por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, utilizando íons de He^+ com uma energia de 3,045 keV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165°.

3.3.3 Emissão de Raios X Induzidos Por Partículas (PIXE).

A técnica PIXE (*Particle Induced X ray Emission*) se baseia na emissão de raios X característicos induzidos pela colisão de partículas carregadas – Figura 17. Os elementos presentes na amostra são identificados e quantificados através da análise dos espectros de raios X característicos emitidos pela amostra. Isso torna-se possível, pelo fato de cada elemento da tabela periódica apresentar uma configuração particular das camadas eletrônicas.

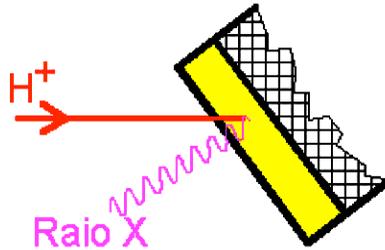


Figura 17: Esquema do princípio de funcionamento básico do RBS. Disponível em www2.if.usp.br.

A técnica utiliza feixes de partículas carregadas (usualmente prótons) provenientes de um acelerador de partículas. Quando esse feixe incide sobre um átomo da amostra interage com os elétrons das camadas mais internas, através de interação eletromagnética, transferindo parte de sua energia para os átomos. Nesta interação, cria-se uma vacância, onde elétrons das camadas mais internas dos átomos da amostra são ejetados, ocorrendo o processo de excitação dos átomos. Para a desexcitação, ou seja, para o átomo voltar ao seu estado de menor energia, ocorre pelo preenchimento das vacâncias por elétrons das camadas ou subcamadas superiores, coexistindo dois fenômenos: a emissão de raios X e a emissão de elétrons *Auger*, o que pode ser observado na Figura 18. Se a vacância for produzida nas camadas mais internas K e L, quando o elétron da camada mais externa preenche a vacância, libera energia, que correspondente à diferença de energia entre as duas camadas eletrônicas envolvidas. Essa energia pode ser cedida a outro elétron ou emitida em forma de fótons (raios X característicos). A emissão de elétrons *Auger* ocorre no momento em que a vacância é ocupada por um elétron e por conseguinte há a emissão de outro elétron. O método de PIXE vem

sendo utilizado na identificação e quantificação de elementos com número atômico $Z > 11$ (Na, sódio) (DEBASTIANI, 2012).

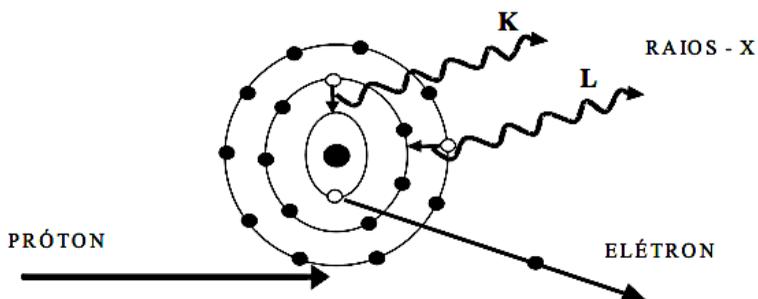


Figura 18: Representação esquemática da emissão de raios X e a emissão de elétrons *Auger* (DEBASTIANI, 2012).

Para a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra é necessário conhecer a contribuição de cada um deles ao espectro de raios X total. A análise é feita com espectros padrões, os quais são obtidos a partir da irradiação de amostras monoelementares de elevado grau de pureza, nas mesmas condições que a amostra que deseja-se analisar. Pela técnica, as linhas de emissão de raios X dos átomos da amostra são caracterizadas conforme as transições eletrônicas às quais correspondem. Sendo assim, quando ocorre uma vacância na camada K, os raios X emitidos são considerados raios X K. Caso o elétron que ocupa essa vacância for oriundo da camada L, a transição é chamada de $K\alpha$, pelo contrário, se o elétron for proveniente da camada M, então denomina-se de $K\beta$. No que segue, no momento que a vacância ocorre na camada L, os raios X emitidos são chamados raios X L. Quando o elétron é proveniente da camada M, o nome que recebe o raio

X é La, e assim por diante, o que se estende a outras transições eletrônicas (DEBASTIANI, 2012).

A técnica foi realizada utilizando-se um porta amostra de aço e dois tipos de detectores, Si (Li) e Ge hiperpuro, onde o detector de Si é utilizado para identificar elementos mais leves e o Ge para elementos pesados, ou seja, com elevado número atômico, sendo que os elementos detectados por PIXE estão entre o sódio e o urânio, cujos números atômicos são respectivamente 11 e 92. A análise de PIXE foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, utilizando íons de He^+ , com o material na forma estruturada e sólida que é obtida após a secagem e tratamentos superficial, sendo apenas aderidas com graxa de silicone ao porta amostra.

3.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS UV-Vis).

Sabendo-se que os semicondutores são caracterizados por apresentarem um *gap* de energia, ou *bandgap* (E_g) característico, entre a banda de valência e a banda de condução, torna-se relevante a determinação do valor do *bandgap*. Logo, o cálculo pode ser realizado com auxílio da técnica de espectroscopia de reflectância difusa região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), sendo uma ferramenta de grande utilidade para o estudo da estrutura das bandas eletrônicas ou níveis de energia molecular.

A técnica consiste na interação da radiação eletromagnética com o material a ser analisado, e abrangendo a faixa de comprimentos

de onda característicos do ultravioleta (200 a 400 nm) e do visível (400 a 800 nm). A luz incidente é espalha em diferentes direções ao colidir com a superfície da amostra, resultando em uma reflexão difusa. Faz-se uso de um sistema de integração de esferas, onde realiza-se a medida quando a amostra é colocada na frente da janela do feixe de luz incidente, e concentrando a luz refletida a partir da amostra sobre o detector utilizando uma esfera revestida interiormente com sulfato de bário. O feixe de luz, ao ser emitido contra a amostra com um ângulo de 0° , reflete a luz especularmente na esfera de integração e não é detectada. Obtém-se como resultado apenas a medida da luz difusa refletida (SCHAFFER, 2011):

A teoria Kubelka-Munk é o modelo mais utilizado na interpretação dos dados obtidos a partir do espectro de refletância. Através dessa teoria pode-se estimar o valor do *bandgap* do semiconductor, através do gráfico plotando a raiz quadrada da função de Kubelka-Munk (F) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido – $(F \cdot E)^{1/2}$. Na Figura 19, que refere-se representação gráfica da função Kubelka-Munk e a obtenção do *bandgap*, pode-se observar que ao traçar uma reta linear, tangente a curva do gráfico e em direção ao eixo das abscissas, o valor que intercepta o eixo – E (eV) – é a estimativa do *bandgap*. A função de emissão de Kubelka-Munk é descrita pela Eq. 3, como (SCHAFFER, 2011):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (3)$$

Onde:

R_{∞} é a reflexão difusa da amostra;

k é a constante de absorção aparente e;

s é o coeficiente aparente de espalhamento.

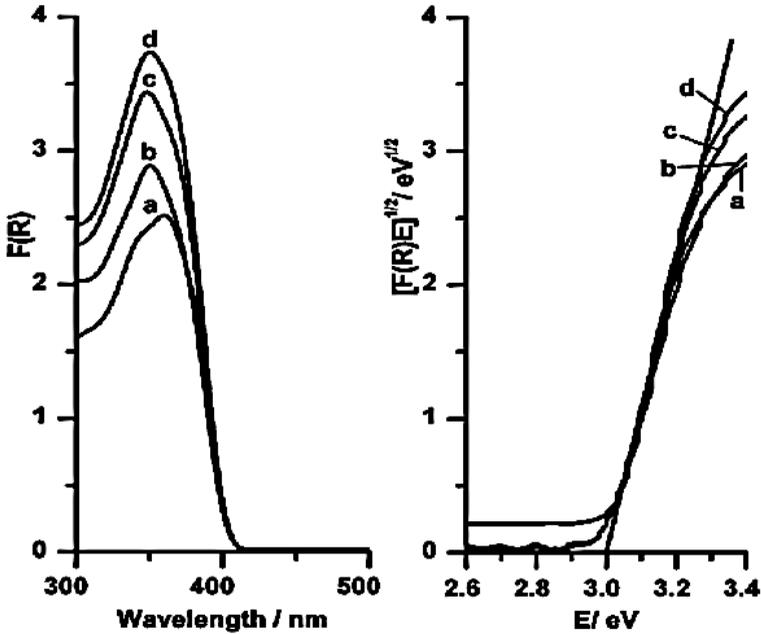


Figura 19: Representação gráfica da função Kubelka-Munk à direita e a obtenção do *bandgap* a partir de DRS UV-Vis à esquerda (SCHAFER, 2011).

Neste trabalho, a utilização da técnica de UV-Vis torna-se de extrema relevância, pois apesar do valor do *bandgap* do SnO_2 ser bastante conhecido, pouco se sabe a respeito do *bandgap* dos aerogéis de óxido de estanho crescidos como nanoestruturas. Desta forma, os

espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos materiais sintetizados foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da VARIAN modelo CARY-5000 operando no modo de reflectância difusa que permite obter espectros de reflectância (em %) em função do comprimento de onda na região espectral entre 200 e 800 nm, disponível no Laboratório de óptica do Instituto de Física da UFRGS. Utilizou-se o programa Octave para realizar os cálculos numéricos e obtenção dos dados a serem plotados.

3.3.5 Difração de Raios X (DRX).

A difração de raios X baseia-se no efeito de difração da radiação X pelos planos do retículo cristalino da amostra. Cada material possui padrões de difração de raios X característicos, os quais podem ser utilizados tanto para identificar a existência de outras formas cristalinas quanto para determinar o grau de pureza ou cristalinidade, como também os parâmetros de célula unitária. Pela técnica é possível estudar materiais a nível atômico, determinando-se sua estrutura. Além de auxiliar na identificação da estrutura cristalina e planos cristalográficos de compostos, quando há ordem de longo alcance, esta técnica possibilita quantificar diversas propriedades estruturais, como tamanho do cristalito, tensões entre outras (MARIN, 2010).

A difração depende diretamente do comprimento de onda da radiação incidente, bem como da estrutura cristalina do material. O método consiste, basicamente, na difração de raios X monocromáticos, em baixo ângulo, pelos planos cristalinos da amostra. O ângulo de

difração da radiação incidente está relacionado com o espaçamento interplanar da amostra de acordo com a Lei de Bragg (Eq. 4):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

Onde:

d é a distância interplanar;

θ é o ângulo de difração;

n é o número inteiro correspondente à ordem de difração;

λ é o comprimento de onda do raios X incidente .

A identificação do composto analisado ocorre através de padrões de espectros, os quais são comparados com a amostra analisada. O tamanho de cristalito das amostras pode ser estimado utilizando-se a equação de Debye-Scherrer (Eq. 5):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Onde:

0,9 é um fator de correção da forma da partícula

λ é o comprimento de onda (Cu $K\alpha = 0,1542$ nm)

β é a largura a meia altura do pico (FWHM)

θ é ângulo em graus

A caracterização das amostras por difração de raios X foi realizada em geometria $\theta \times 2\theta$, com tubo de cobre (Cu $K\alpha$ comprimento de onda, λ é 0,15404 nm), com 2θ variando entre 10° e 90° . As análises

foram realizadas em um difratômetro da marca Shimadzu D-6000, disponível no Laboratório de Difractometria e Refletometria de Raios X (LDRX) do Instituto de Física da UFRGS.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a caracterização microestrutural dos aerogéis, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060 da Central de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foi operando em 10 kV e 20 kV, sendo que cada amostra foi preparada colando-se o material em um porta-amostra de alumínio e posterior metalização com ouro.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Os microscópios eletrônicos de transmissão são capazes de alcançar resolução atômica, tornando-se uma ferramenta amplamente utilizada na investigação de materiais semicondutores. As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET-100 kV) foram efetuadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 TEM, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina. Para a realização da microscópica eletrônica de transmissão os aerogéis foram macerados e pulverizados sobre o grid, para posterior análise.

3.3.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia no infravermelho, fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura do material analisado, devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular característico. É um método não destrutivo que possibilita a obtenção de informações com relação à estrutura do material. As medidas para observação das ligações dos aerogéis foram realizadas em um espectrofotômetro Tensor 27 (Bruker) na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com uma resolução de 16 cm^{-1} , localizado no Laboratório de Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As amostras de aerogel de óxido de estanho, foram analisadas na forma de pó, onde o material foi prensado sob forma de finas pastilhas em presença de brometo de potássio (KBr).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia de superfície dos aerogéis de óxido de estanho foi caracterizada através de MEV. As micrografias podem ser observadas na Figura 20.

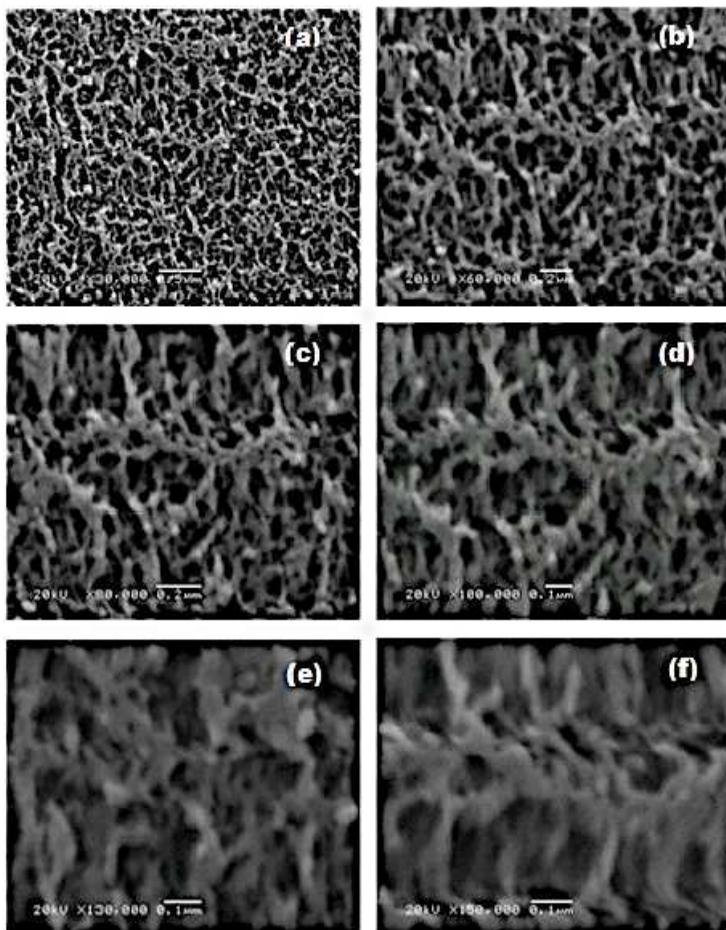


Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura em amostra de aerogel de óxido de estanho sem tratamento. Utilizando-se uma energia de 20 kV e magnitudes de (a) 30, (b) 60, (c) 80, (d) 100, (e) 130 e (f)150 vezes.

Através da análise das micrografias da amostra sem tratamento térmico, pode-se observa-se que o material apresenta uma rede nanoestruturada e ordenada. Nas Figuras 20 (a) e (b) observa-se que, por meio da síntese pelo processo sol-gel, foi obtido um material composto de alto volume de poros abertos e regular distribuição desses na rede estrutural. Pode-se observar com maiores aumentos (Figuras 20 c e d) espessuras irregulares das paredes dos aerogéis bem como regiões de *clusters* (agregados da estrutura), sugerindo um colapso da estrutura local; resultado da degasagem no processo de secagem ou rápida polimerização durante a formação da rede no processo de síntese.

No processo de secagem atuam forças capilares e de tensão nas paredes do material, devido à troca de solvente (acetona) para o dióxido de carbono e posterior transformação do CO₂ líquido para o estado gasoso; fato que também corrobora para a formação dos *clusters*. O exposto pode ser comprovado com as imagens das Figuras 20 (e) e (f), onde é visto regiões de agregados com nítida presença de acumulados de paredes.

Para a análise por microscopia eletrônica de transmissão, escolheram-se as amostras tratadas com a temperatura de 300 °C e concentração da solução piranha de 0,001 mol/L, pois foram consecutivamente, a maior temperatura utilizada, mostrando assim a variação máxima de porosidade e cristalização do material; bem como, a menor concentração, de modo a identificar as primeiras modificações ocorridas na estrutura do material. A crescente evolução da cristalinidade será avaliada, com as espectroscopias de raios X, e a

diminuição da área superficial e da porosidade, comprovada pelas medidas de BET e BJH.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada utilizando-se: *i*) amostra sem tratamento térmico – Figura 21 e *ii*) amostras tratadas com temperatura de 300 °C e solução piranha de concentração 0,001 mol/L – Figura 22.

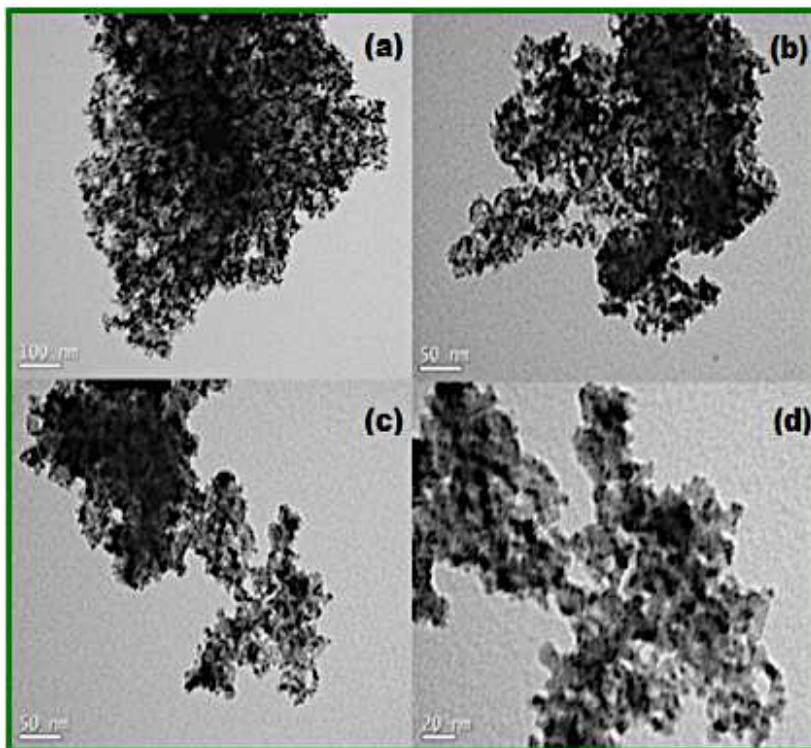


Figura 21: MET de amostra de aerogel de óxido de estanho sem tratamento.

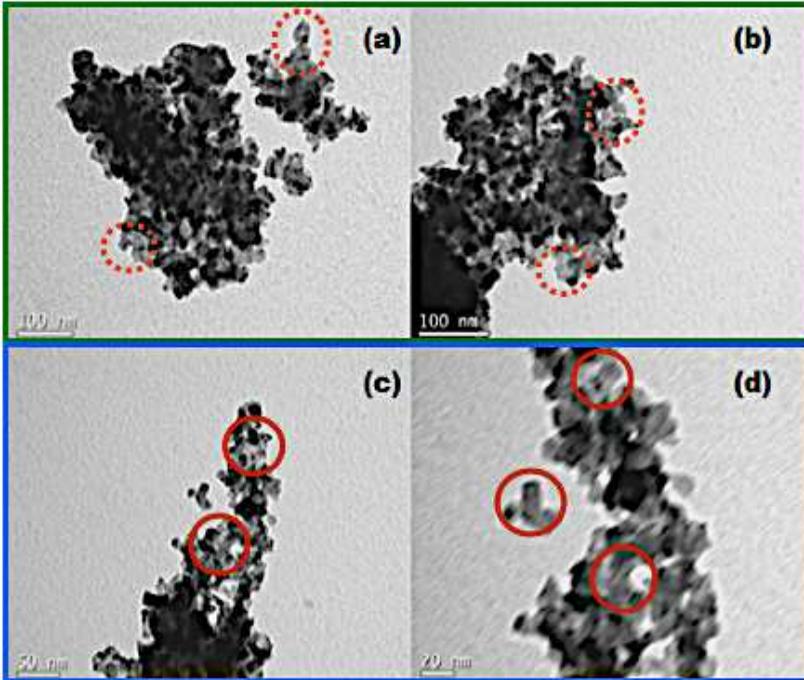


Figura 22: MET em amostra de aerogel de óxido de estanho tratadas com (a - b) solução piranha de 0,001 mol/L e (c - d) temperatura de 300 °C.

Como mostrado na Figura 21, com as diferentes magnitudes (a) 100 (b - c) 50 e (d) 20, observa-se que o aerogel, sem tratamento térmico, apresenta uma estrutura de rede ordenada e porosa, composta de partículas esferoidais interligadas, com tamanhos de aproximadamente 5 a 7 nm.

A Figura 22 (a - b), com tratamento químico de concentração 0,001 mol/L, confirma o aumento de cristalização, visto o crescimento das partículas, formação de agregados e redução no volume da porosidade do material. Nesse caso pode-se dizer que o ácido atacou a estrutura, ocasionando a redução da concentração de grupos atômicos e

quebrando ligações; provocando a formação de agregados e aumento da cristalinidade. Através do aumento da área superficial de contato das partículas, o fluxo de elétrons deve ser facilitado, contudo para aerogéis tratados quimicamente o seu *bandgap* permaneceu quase inalterado. Pode-se dizer que essa formação de aglomerados tornou a estrutura descontínua, o que é visível pelas inúmeras rachaduras que o material passa a apresentar após o tratamento. Nesse caso, o fluxo de elétrons é restringido. Esse aumento da cristalinidade pode ser observado na DRX.

Diante do tratamento térmico realizado a 300 °C – Figura 22 (c - d), nota-se o aumento da área de contato entre as partículas, aumentando a densidade do material e reduzindo o volume de poros. Contudo, a existência de cristalitos muito pequenos e uma estrutura porosa resultam em uma pequena mobilidade eletrônica e consequentemente maior resistividade do material, mantendo-se suas características isolantes. Pode-se analisar que as amostras tratadas com solução piranha de 0,001 mol/L, apresentam diâmetros de partícula com valor de aproximadamente 15-20 nm e amostras tratadas com temperatura de 300 °C, diâmetros entre de 7-10 nm.

A área superficial específica do aerogel SnO₂ foi investigada utilizando o método BET e o volume de poro por BJH, que consistem na fisissorção (adsorção/dessorção física) de N₂ a baixas temperaturas. O material exibiu, sem tratamento térmico ou químico, uma elevada área superficial de 376 m²/g e um volume de poro de 0,97 cm³/g.

Na Figura 23 observa-se o comportamento da área superficial dos aerogéis de óxido de estanho de acordo com a temperatura de realização do tratamento. Nota-se uma relação direta, onde quanto maior a temperatura, menor será a área superficial obtida após o tratamento.

Essa correlação resulta em uma redução de 64,6 % da área superficial específica das amostras.

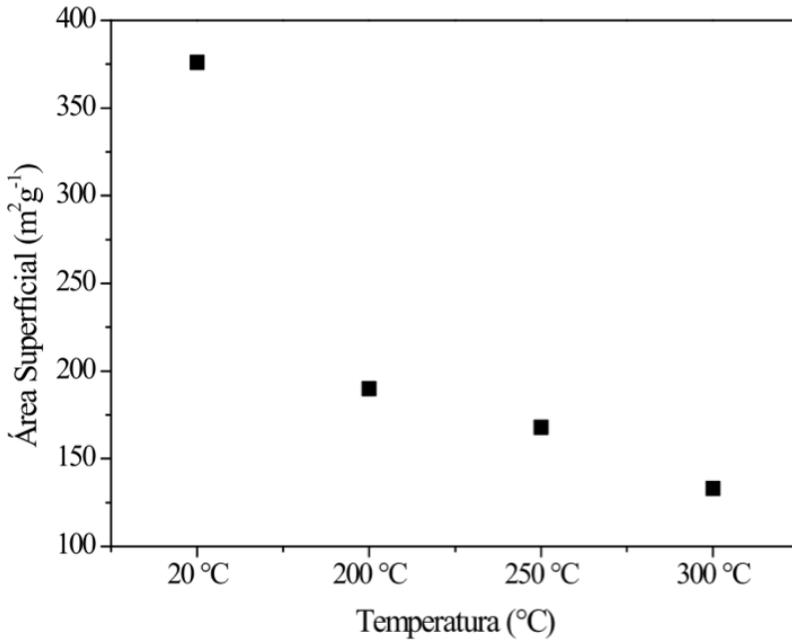


Figura 23: Relação entre as temperaturas do tratamento térmico e a áreas superficiais obtidas. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento.

O mesmo comportamento é apresentado pelas amostras tratadas quimicamente, o que pode ser visualizado na Figura 24, onde quanto maior concentração da solução, menor a área superficial resultante. Para as amostras sem tratamento superficial correlacionadas às amostras com tratamento de HF (40 %), observa-se uma redução de área em 80%. Pode-se afirmar, que os tratamentos não mantêm a elevada área superficial dos aerogéis de SnO₂.

Esses dados corroboram às micrografias eletrônicas de transmissão. Onde a queda da área superficial se dá devido a formação de agregados e aumento dos cristalitos, para os aerogéis tratados quimicamente; e aumento da área superficial de contato entre as partículas, para os aerogéis tratados termicamente.

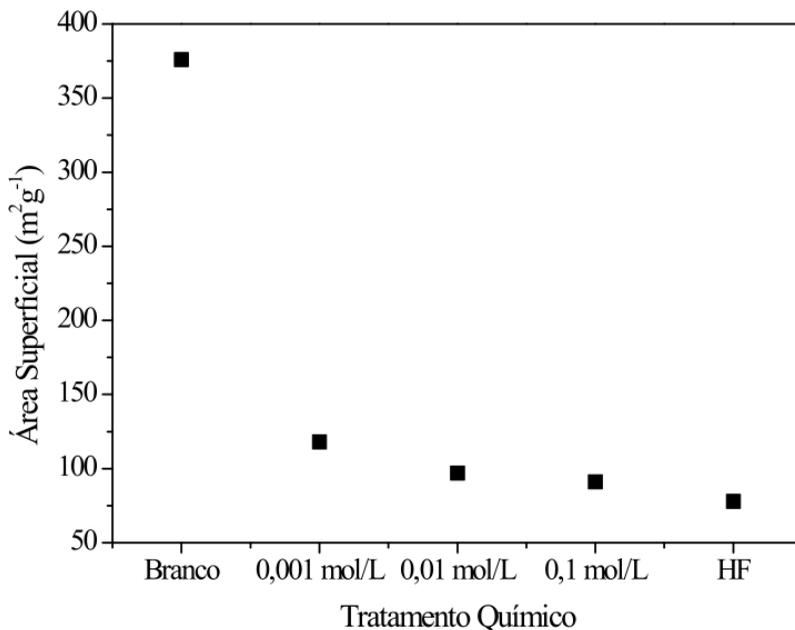


Figura 24: Relação entre os tratamento químicos e a áreas superficiais obtidas. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento.

A Figura 25 apresenta a relação entre o volume de poros e a temperatura do tratamento térmico, onde se observa que quanto maior a temperatura de tratamento, menor o volume de poros na amostra. Esse resultado está diretamente relacionado com a diminuição da área superficial do material, uma vez que a formação de agregados gera uma

densificação e resulta na redução do volume de poros. Observa-se nesses dados uma incerteza de 0,01, para mais ou para menos.

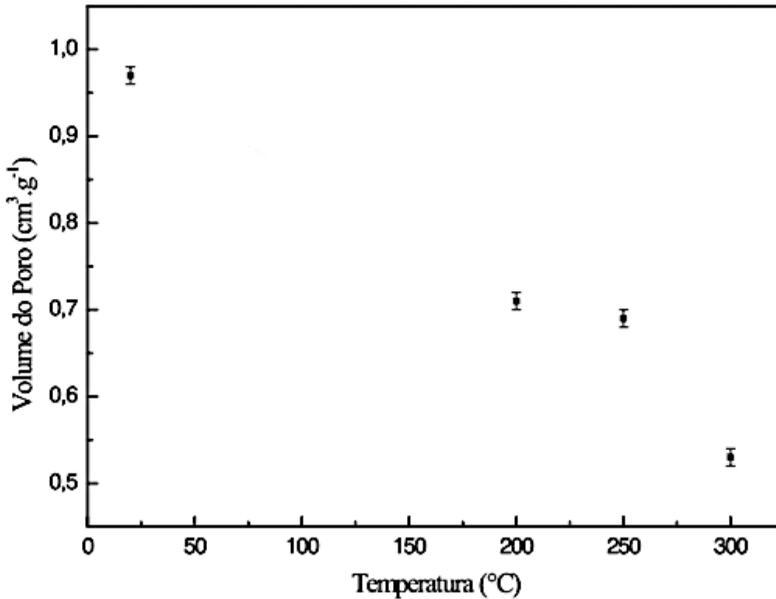


Figura 25: Relação entre as temperaturas do tratamento térmico e o volume de poros resultante. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento.

A Figura 26 mostra a variação do volume de poro dos aerogéis submetidos a tratamento com diferentes concentrações de ácido. Assim como para a temperatura, e corroborando com a redução da área superficial das amostras tratadas quimicamente, houve uma diminuição do volume de poros em função da concentração da solução durante tratamento químico. O que reafirma o exposto diante às micrografias de transmissão. Para esses dados, observa-se uma incerteza de 0,01, para mais ou para menos.

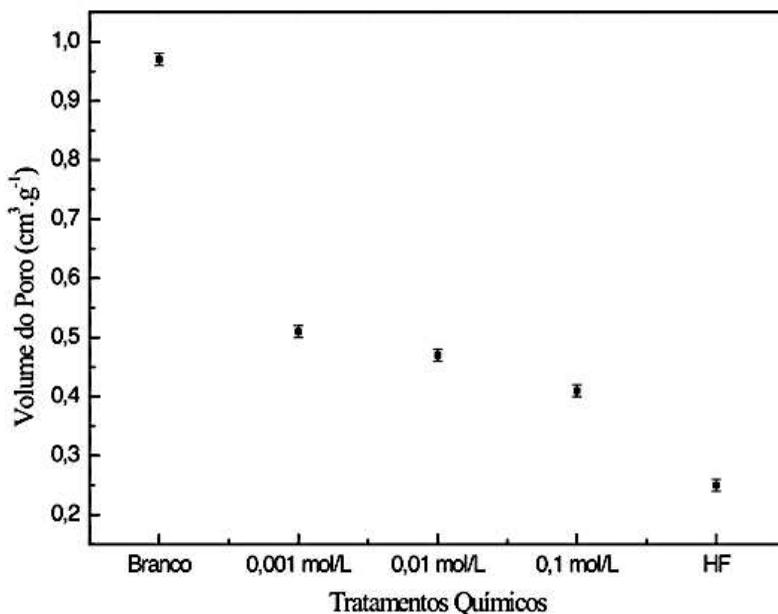


Figura 26: Relação entre os tratamentos químicos e o volume de poros resultante. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento.

A estrutura cristalina dos aerogéis de óxido de estanho desempenha um papel importante nas suas propriedades físico-químicas, ópticas e eletrônicas. Nos difratogramas de raios X observa-se a existência de um material nanocristalino. Percebe-se claramente, que todos os padrões de difração são equivalentes, mas não totalmente coincidentes. No entanto, destacam-se algumas características que diferenciam esses difratogramas.

A Figura 27 mostra medidas de difração de raios X para aerogéis de SnO₂ tratados termicamente em atmosfera inerte à temperatura de 200 °C, 250 °C e 300 °C. Todas as amostras ficaram uma

hora em suas respectivas temperaturas de tratamento. Com a amostra sem tratamento térmico já é possível identificar claramente os picos de difração característicos da estrutura cassiterita presente na amostra, bem como sua cristalinidade. Neste caso, até à temperatura que se realizou o tratamento térmico não é possível identificar abrupta variação no processo de cristalização do material. Inicialmente este resultado indica que é necessário uma energia de ativação maior do que a correspondente à temperatura utilizada para o tratamento térmico, porém quando submetido a elevadas temperaturas e tempos de tratamento térmico a rede estrutural do material sofre oxidação e é condensada, ou seja, ocorre a coalescência das partículas; o rompimento de ligações, ocasionada pela oxidação, associada à redução do material, provocando a quebra da amostra, por tratar de uma nanoestrutura com ligações frágeis.

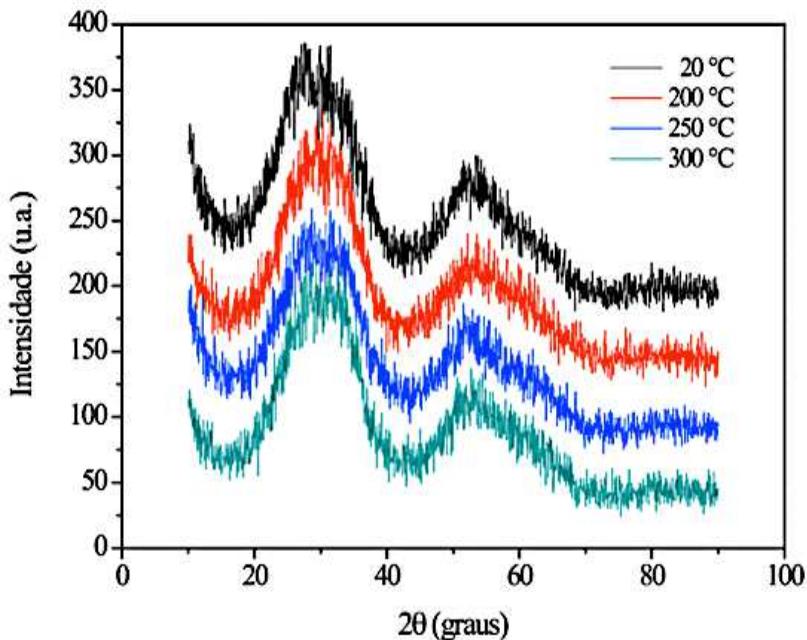


Figura 27: Comparação dos difratogramas de amostras de aerogéis de óxido de estanho tratados termicamente. As temperaturas utilizadas são de 200 °C, 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento.

Na figura 28 pode-se observar a os difratogramas de raios X para a amostra sem tratamento em relação as amostras tratadas com ácido fluorídrico (HF) e solução piranha de concentrações 0,001 mol/L, 0,01 mol/L e 0,1 mol/L. É claramente visível que as amostras que receberam tratamento químico apresentam significativo aumento na cristalinidade do material, o que é indicado pela redução da largura e maior intensidade dos picos, ou seja, mais definidos são os picos da difração. Não se pode afirmar uma relação direta entre a concentração das soluções e o aumento da cristalinidade, uma vez que as amostras tratadas com HF e concentração de 0,001 mol/L + HF, foram as que

apresentaram picos mais intensos e definidos em comparação à amostra sem tratamento térmico. Pode-se observar ainda, que a direção de crescimento dos cristalititos são os planos (110), (101) e (211) em todas as amostras. Onde a direção preferencial é a do plano (110).

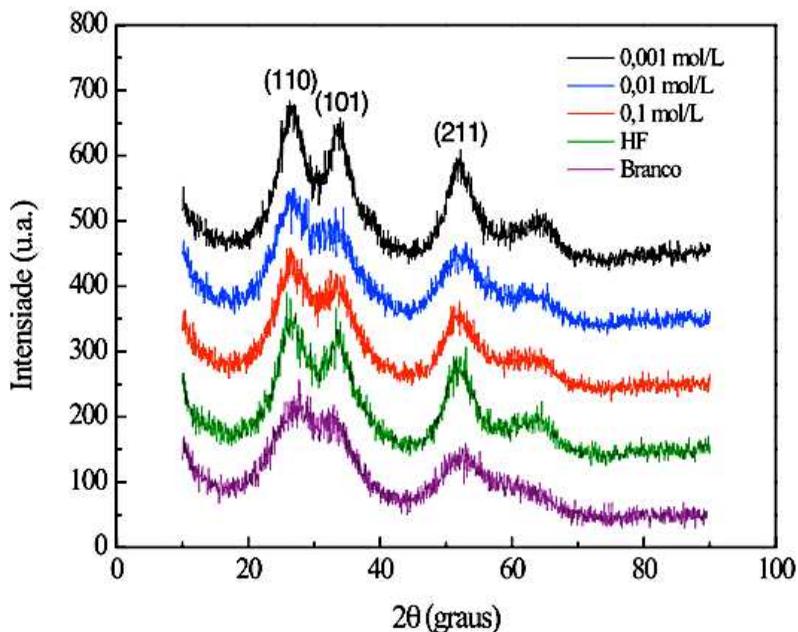


Figura 28: Comparação dos difratogramas de amostras de aerogéis de óxido de estanho tratados quimicamente. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento.

Dentro do limite de detecção do equipamento, observa-se que as amostra não apresentam nenhum pico não indexado na ficha JCPDS nº 77-449, apresentando apenas a fase cassiterita. Não foi observada evidência da formação da fase de romarchita tetragonal (SnO) no

material. A partir destes resultados pode-se afirmar que tais tratamentos não resultaram em formação de fases secundárias no material, bem como induzem a cristalização de partículas.

Analisando os picos de difração, foi calculado o tamanho médio dos cristalitos, considerando para isso a direção (110), a qual apresenta maior intensidade na difração de raios X das amostras de aerogéis tratados termicamente e quimicamente. Os cálculos foram realizados a partir da equação de Debye-Scherrer. As Figura 29 e 30, mostram o tamanho médio dos cristalitos calculados para aerogéis de óxido de estanho tratados.

A Figura 29 relaciona o tamanho médio do cristalito com a temperatura do tratamento térmico. Observa-se nas amostras tratadas à 200 °C, 250 °C e 300 °C em relação à amostra sem tratamento, uma pequena alteração no tamanho do cristalito, o que é consequência da baixa energia de ativação aplicada. Para ocorrer o aumento do cristalito são necessárias maiores temperaturas e tempo de tratamento, porém a nanoestrutura torna-se frágil para isso.

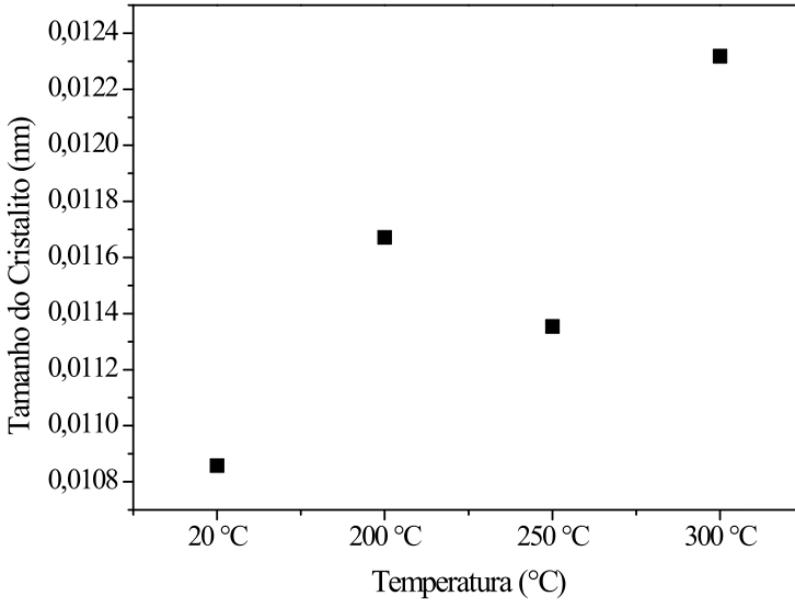


Figura 29: Tamanho médio dos cristalitos calculados para aerogéis de óxido de estanho tratados termicamente a 200 °C, 250 °C e 300 °C, em relação a amostra sem tratamento.

A Figura 30 apresenta a relação entre o tamanho médio do cristalito em função dos tratamentos químicos realizados. É possível observar que com o aumento das concentrações de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento, ocorre uma variação visível no tamanho dos cristais. Isso se deve, principalmente, às interações superficiais do cristal com o agente químico.

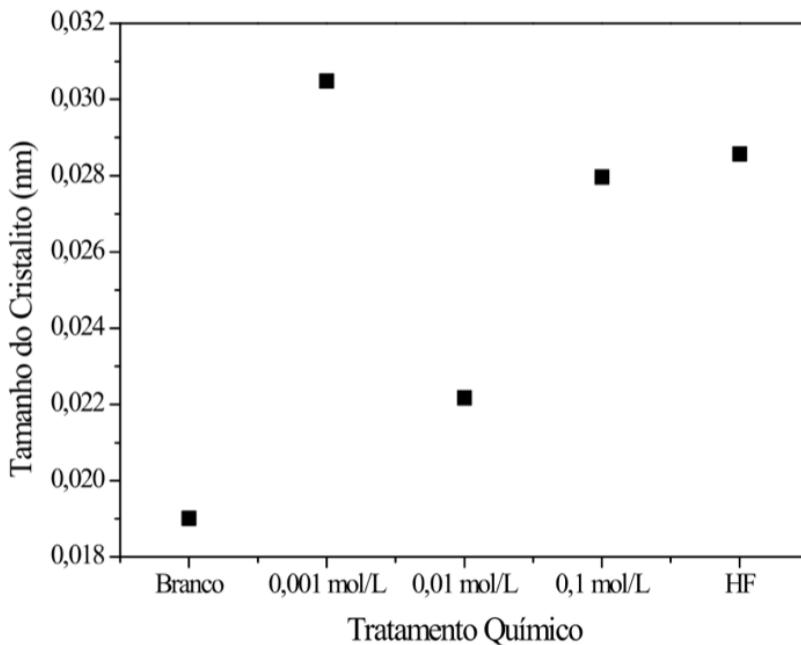


Figura 30: Tamanho médio dos cristalitos calculados para aerogéis de óxido de estanho tratados quimicamente com concentrações de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L e HF (40%) em relação a amostra sem tratamento.

Realizada na região do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}), a análise de FTIR permite observar as vibrações envolvendo átomos ou grupos de átomos (estiramento e deformação de ligações).

Os espectros de FTIR, para as amostras tratadas quimicamente com soluções piranha de diferentes concentrações, mostram claramente que todas as amostras possuem a mesma composição química, onde a presença de compostos orgânicos são evidenciados na Figura 31.

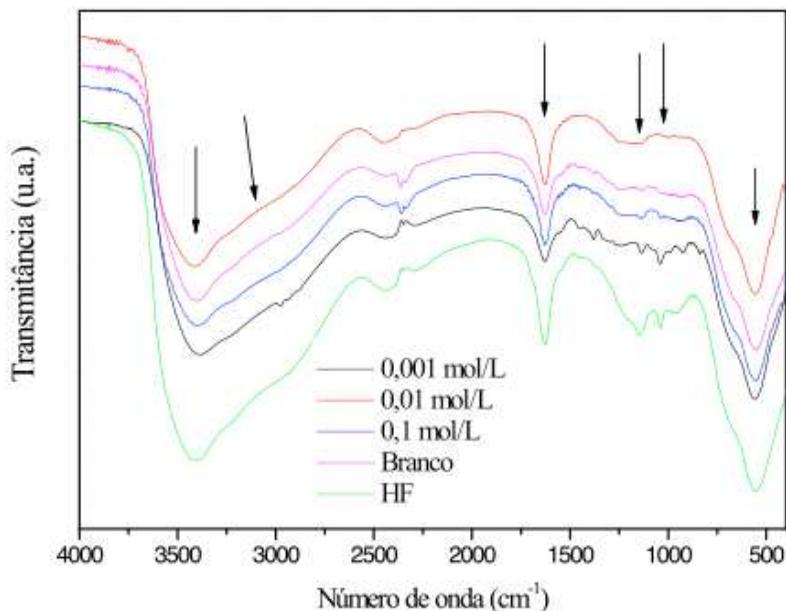


Figura 31: FTIR das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente e sem tratamento térmico. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L, HF (40%) em relação a amostra sem tratamento.

A banda larga que aparece em 3400 cm⁻¹ em todos os espectros corresponde às vibrações do grupo -OH, que está relacionado aos grupos hidroxila presentes na água adsorvida na amostra. A banda localizada 2990 cm⁻¹ refere-se às vibrações de estiramento dos grupos -CH₂ e CH₃, sendo provenientes do resíduo da síntese que ainda permaneceu no material. A banda que aparece em aproximadamente 2240 cm⁻¹ representa o CO₂, presente no ambiente e residual do processo de secagem, ou seja, CO₂ que ficou aprisionado nos poros após o processo de degasagem. Em 1632 cm⁻¹ corresponde as vibrações do grupo

carbonila (C=O) de COO-, onde provavelmente a carbonila deve estar interagindo com uma impureza presente no material o que deslocou a absorção para baixos comprimentos de onda. A banda localizada em 1147 cm^{-1} refere-se as vibrações do grupo C-O que corrobora à presença de 3400 cm^{-1} . As bandas que aparecem na região de baixo de 549 cm^{-1} são atribuídas a ligação Sn-O, sobreposta a C-C em 890 cm^{-1} . A banda posicionada em 1041 cm^{-1} corresponde às vibrações do grupo C-H, que corrobora à presença de 2990 cm^{-1} .

Cabe ressaltar que a amostra sem tratamento químico apresenta uma concentração desses grupamentos muito superior as amostras tratadas o que comprova à ação oxidativa realizada nas paredes do material, onde houve a retirada de parte desses constituintes, reduzindo suas concentrações, assim como o processo de desidratação característico de ataques ácidos. Esse ataque químico provoca aglomerados descontínuos na rede estrutural do material, o que interfere diretamente no transporte eletrônico. Entre as outras amostras os espectros são praticamente iguais, onde as diferentes intensidades das bandas podem ser devido a quantidade diferentes de amostras utilizadas.

Esses dados fortalecem o indício da existência de uma superfície instável, que reage instantaneamente com elementos da atmosfera onde está inserida, desde moléculas de água até elementos considerados impurezas. Através da análise constata-se que o objetivo do tratamento químico com solução piranha e HF que era de oxidar a superfície de forma a homogeneizá-la com terminações Sn-OH e consequentemente desidratar a superfície Sn-OH, substituindo o grupo hidroxila (-OH) por flúor, formando Sn-F, não foi alcançado.

Para auxiliar na investigação química, utilizou-se a técnica PIXE como uma potencial ferramenta para análise elementar dos possíveis contaminantes na preparação dos aerogéis. A técnica foi realizada utilizando-se um substrato de Si e dois tipos de detectores, Si (Li) e Ge hiperpuro, onde o detector de Si é utilizado para identificar elementos mais leves até 16 keV e o Ge para elementos pesados, ou seja, com elevado número atômico, sendo que os elementos detectados por PIXE estão entre o sódio e o urânio, cujos números atômicos são respectivamente 11 e 92.

A Figura 32 mostra a análise de PIXE das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente e sem tratamento térmico com detector de Si (Li) e a Figura 33 a análise PIXE das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente e sem tratamento térmico com detector de Ge; indicam a constituição da amostra, que evidencia presença de impurezas contaminantes na estrutura do material, as quais são provenientes do processo síntese. Não se observa o pico do oxigênio, pois esse não é sensível à técnica, sendo para isso realizado RBS.

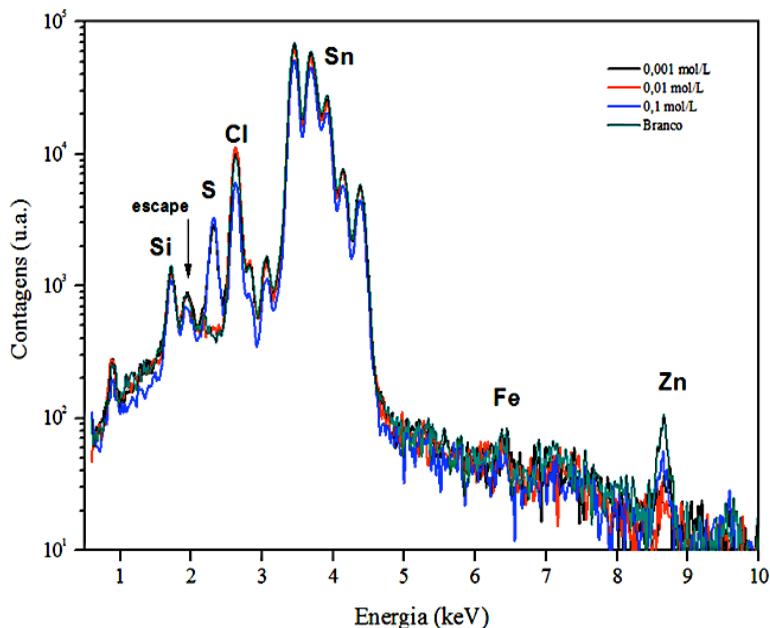


Figura 32: PIXE das amostras de aerogel de SnO_2 tratadas quimicamente e sem tratamento térmico, detector de Si. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L, HF (40%) em relação a amostra sem tratamento.

Observa-se no espectro da Figura 32 que as amostras possuem a mesma constituição, indicando que as impurezas são oriundas do processo de síntese. Na Figura 33 ratifica-se o fato da contaminação por impurezas ser proveniente da síntese, vez que as amostras apresentam, novamente, comportamentos idênticos na detecção dos elementos contaminantes. Contudo, notam-se dois picos de estanho, onde ambos são constituintes da amostra que os diferencia em duas energias distintas, é o fato do estanho posicionado à direita do escape ser emissão dos raios X característicos da camada K, captados sem interação com a

energia do detector, esse indo direto para a contagem (25 keV). E o segundo pico, posicionado em aproximadamente 1,6 keV refere-se a emissão de raios X característicos da camada L. Tem-se também, o “escape”, que se explica pelo fato dos raios X emitidos pelo átomo interagirem com o detector de Ge, de forma que arrancam um elétron. Pra arrancar esse elétron da camada K do Ge, é necessário dar energia pra esse átomo (10 keV). Então, o raio X que tinha certa energia ao excitar o Ge perde parte dela, sendo que o restante desta energia continua o caminho até a contagem. Dessa forma se tem-se um pico dos raios X de Sn que foram direto pra contagem e um pico dos que interagiram com o Ge e perderam energia. No que se refere a concentração da impurezas, observa-se que são praticamente iguais para todas as amostras tratadas quimicamente.

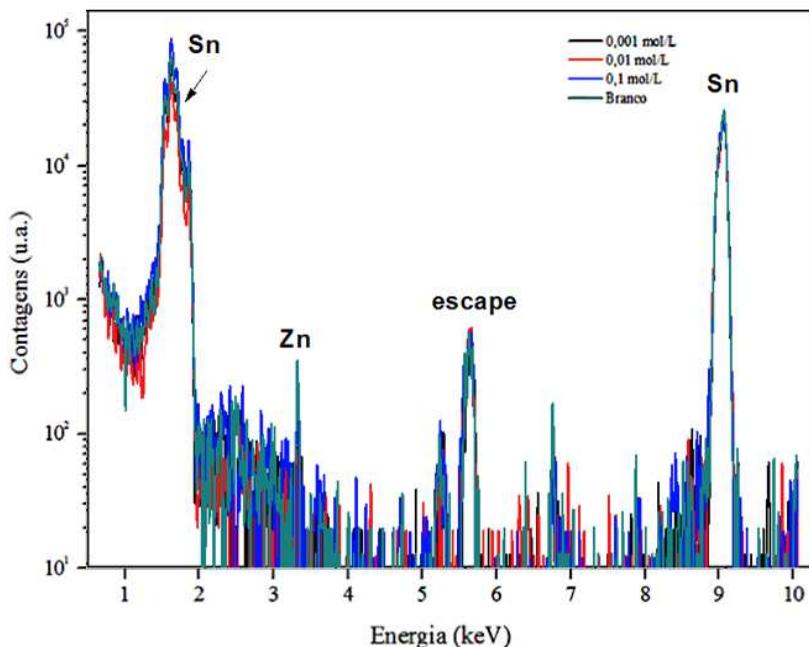


Figura 33: PIXE das amostras de aerogel de SnO_2 tratadas quimicamente e sem tratamento térmico, detector de Ge. As temperaturas utilizadas são de $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$ em relação a amostra sem tratamento.

A Figura 34 mostra um espectro de RBS do aerogel de óxido de estanho onde utilizam-se temperaturas de $200\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$ em relação a amostra sem tratamento. Neste espectro podem-se notar os sinais de O e Sn. A densidade superficial do elemento é proporcional à área sob o pico correspondente. Este espectro mostra também que os aerogéis são, na sensibilidade da técnica de RBS, livres de contaminantes pesados, os quais estariam localizados à direita do espectro e poderiam modificar suas propriedades, atuando como impurezas ou dopantes na estrutura. Pode-se concluir com o espectro de

RBS a quebra estequiométrica da estrutura, dada a baixa concentração de oxigênio, ocorre devido à oxidação da amostra.

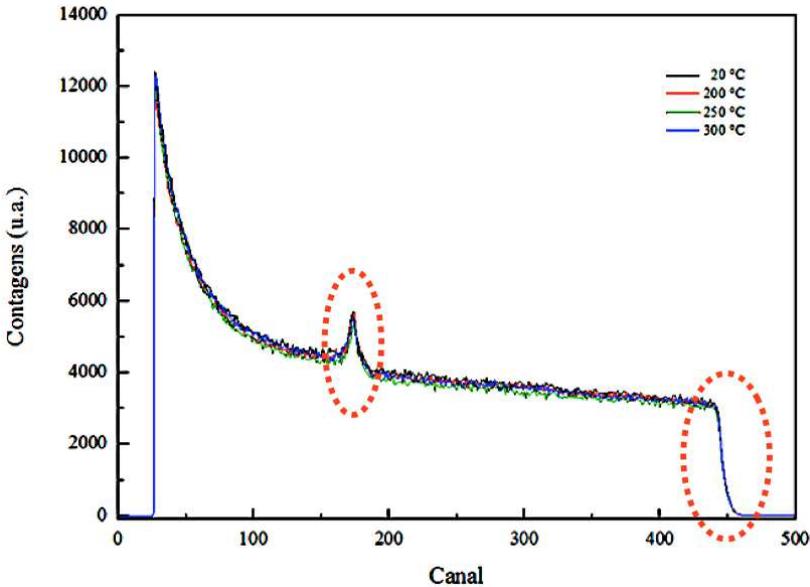


Figura 34: Espectros de RBS das amostras de aerogel de SnO_2 tratadas termicamente. As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento.

Utilizando-se a teoria de Kubelka-Munk para interpretação dos dados de reflexão difusa, obtiveram-se os resultados graficados na Figura 35 e na Figura 36, que correspondem a absorvância em função da energia (eV) das amostras de aerogel de SnO_2 tratadas quimicamente. Através do Octave é também calculado o valor do *bandgap* de cada amostra, esses valores obtidos corroboram para a análise do comportamento eletrônico de bandas dos aerogés de óxido de estanho.

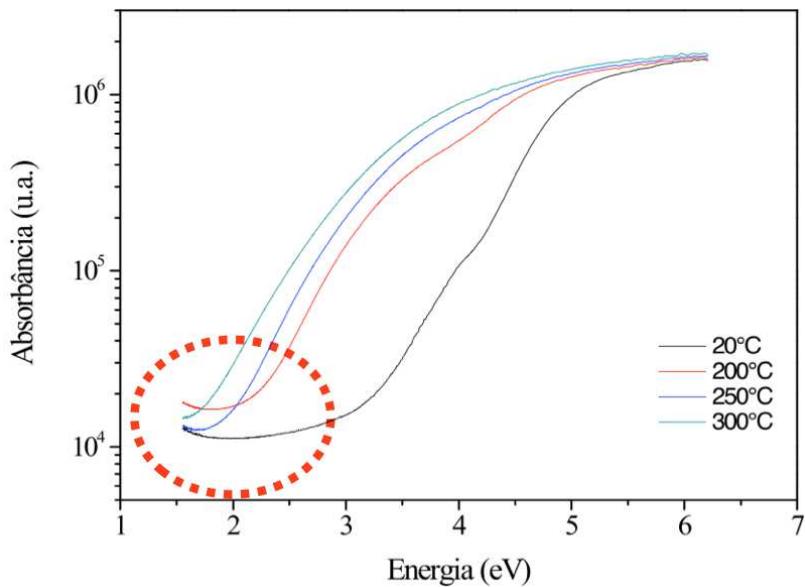


Figura 35: Gráfico da Absorbância em função da Energia (eV) das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas termicamente. As temperaturas utilizadas são de 200 °C, 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento.

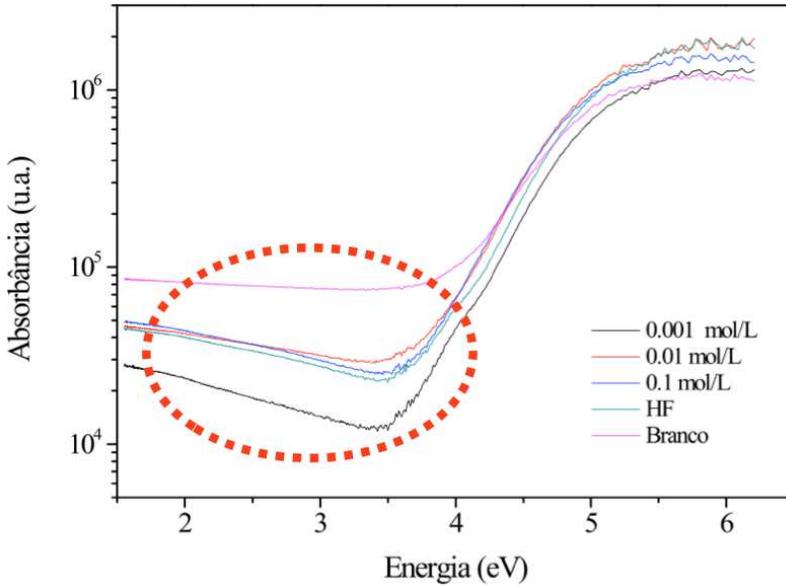


Figura 36: Gráfico da Absorbância em função da Energia (eV) das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L, HF (40%) em relação a amostra sem tratamento.

Através do programa Octave foi também calculado o valor do *bandgap* de cada amostra. A Tabela 1 apresenta os valores experimentais para o *bandgap* de aerogéis de óxido de estanho, de acordo com o tratamento realizado. Observa-se inicialmente que o valor de E_g das amostras sem tratamento é similar ao encontrado na literatura (FLORIANO, 2009). Assim como, é possível analisar uma pequena variação no valor de E_g para os materiais tratados superficialmente.

Tabela 1: Valores do *bandgap* de acordo com o tratamento realizado.

Tratamentos Superficiais	<i>Bandgap</i> (eV)
Branco (20°C)	2,36
200 °C	2,30
250 °C	2,27
300 °C	2,25
Piranha 0,001 mol/L	2,35
Piranha 0,01 mol/L	2,37
Piranha 0,1 mol/L	2,36
Ácido Fluorídrico (HF)	2,37

A figura 37 apresenta a relação existente entre valor do *bandgap* e os tratamentos térmicos realizados. Observa-se que, quanto maior a temperatura utilizada para o tratamento térmico, menor o valor da energia do fóton emitida. O tratamento térmico aumenta a densidade de impurezas no material, o que pode ser considerado um fenômeno de superfície relacionado a sua alta reatividade e instabilidade superficial. À medida que o material é aquecido, o *bandgap* vai gradativamente sendo preenchido com defeitos que agem como dopantes; o que facilita o fluxo elétron-lacuna, diminuindo a resistividade do material. No entanto, não é uma alteração significativa para que ocorra a condutividade elétrica, devido a presença de descontinuidades na estrutura, causadas principalmente pelos aglomerados. Esses defeitos ocorrem devido, e simultaneamente, ao rompimento da estequiometria do material. A técnica de RBS, também mostra a quebra estequiométrica.

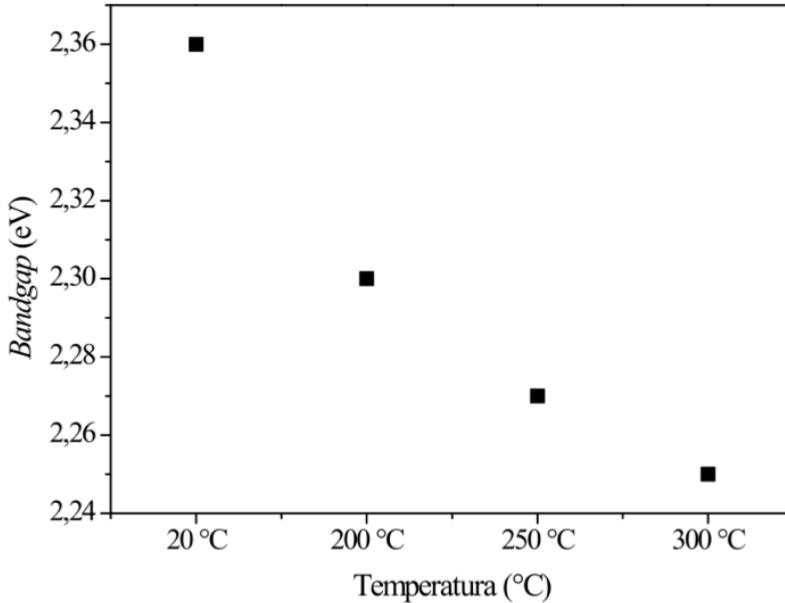


Figura 37: Gráfico do Bandgap (eV) em função do tratamento térmico realizado nas amostras de aerogel de SnO_2 . As temperaturas utilizadas são de 200 °C , 250 °C e 300 °C em relação a amostra sem tratamento.

A Figura 38, mostra o comportamento do valor do *bandgap* quando submetido a diferentes concentrações dos tratamentos químicos. O tratamento ácido aumenta o número de defeitos, fazendo o material espalhar mais fótons, e os mesmos apresentam-se mais translúcidos comparados ao *bulk*. A redução do *bandgap* não foi significativa, principalmente devido à força dos ácidos, que causam a formação de *clusters*, prejudicando o transporte eletrônico através estrutura.

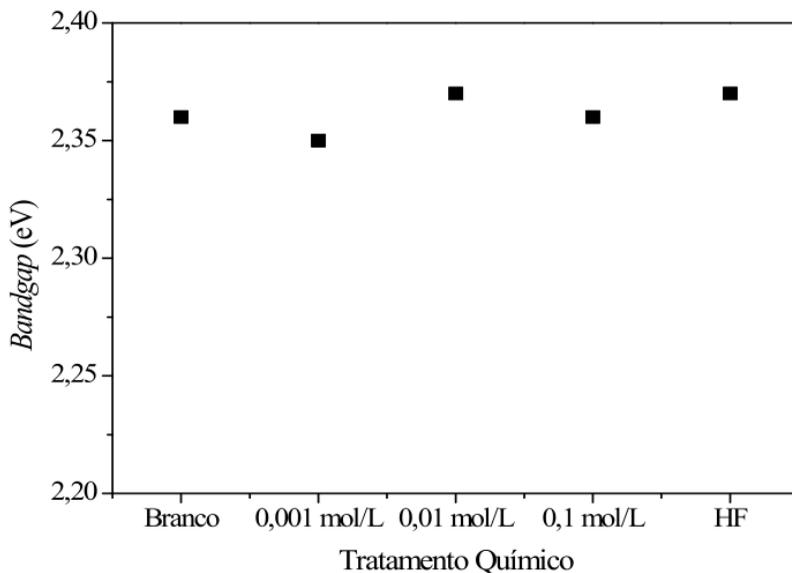


Figura 38: Gráfico do *bandgap* (eV) em função do tratamento químico realizado nas amostras de aerogel de SnO₂. As concentrações utilizadas são de 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L, HF (40%) em relação a amostra sem tratamento.

A modificação das propriedades eletrônicas dos semicondutores é consequência da introdução de defeitos no material. Estes defeitos podem ser classificados em dois tipos: defeitos de *bulk*, que estão associados a níveis dentro da banda proibida do semicondutor; e estados de interface. O conceito de estados de interface está relacionado com a energia de interface de alguns sistemas, tais como: superfícies e nanopartículas dentro de um material (sua dinâmica, tamanho e estabilidade térmica). Esses defeitos são causados, por exemplo, pela variação da concentração de impurezas no material. Essas impurezas, causam alterações no transporte eletrônico de acordo com sua

profundidade em relação à rede estrutural (PANKOVE, 1971; YU, 2010).

Pode-se afirmar que existe uma mistura de dois efeitos nas amostras de aerogéis: *i) Bandtailing* resultante da não homogeneidade da espessura das paredes do material e *ii) impurezas profundas* (PANKOVE, 1971; YU, 2010). *Bandtailing* pode ser identificado por uma cauda no início da absorção e acusa a presença de estados de interface. Indica que o material não apresenta espessura de parede homogênea, e sim apresenta uma distribuição. O que pode ser observado na Figura 35, onde apresenta-se o gráfico da absorbância em função da energia (eV) das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas termicamente, assim como na Figura 36, que apresenta o gráfico de absorbância em função da energia (eV) das amostras de aerogel de SnO₂ tratadas quimicamente; e simultaneamente é observado na análise de MEV, a qual apresenta nas micrografias, diferentes espessuras de parede. Considerando-se que E_a é o valor da profundidade energética das impurezas; há um conjunto de impurezas no material, as quais foram detectadas com a técnica de PIXE, pode-se determinar o valor dessa profundidade dentro do material. Para os dados de absorção em função da energia do fóton, das amostras tratadas superficialmente, não foi possível quantificar essa profundidade, indicando que não trata-se de impurezas móveis e sim de impurezas ligadas a estrutura do aerogel. Cada uma dessas impurezas ocupa uma posição de energia acima da banda de valência. Logo, o tratamento químico com ácido, aumenta o número de defeitos, permanecendo a densidade de impurezas e a não homogeneidade do material. Como o tratamento térmico também aumenta a densidade de impurezas, chega-se a mesma conclusão: que se

trata de um fenômeno de superfície, o qual relaciona-se diretamente com sua elevada instabilidade e reatividade da mesma.

CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se a síntese de aerogéis de óxido de estanho através do processo sol-gel e o tratamento químico e térmico das amostras obtidas. O estudo teórico e experimental permitiram o desenvolvimento de uma rota para a síntese de aerogéis nanoestruturados de estanho, que pode ser continuamente otimizado. A partir desses, foram analisadas suas propriedades estruturais e eletrônicas.

A difração de raios X apontou a presença de uma estrutura do tipo *cassiterita* (SnO_2), mostrando que a rota sol-gel proporcionou a formação de uma superfície perfeitamente estequiométrica, sem apresentar a fase romarchita (SnO) e outros coadjuvantes estruturais. Bem como mostraram a existência de um material nanocristalino. Os tratamentos superficiais não causaram modificações de cristalografia do material. Por conseguinte, a modificação estrutural via rota química necessita ser realizada juntamente ao processo de síntese dos aerogéis, para a obtenção de uma estrutura aerogel de óxido de estanho não estequiométrico. Uma saída para a mudança estrutural do aerogel de óxido de estanho seria a dopagem do material.

Análises microestruturais através de MEV e MET indicaram uma estrutura porosa ordenada, com variações na espessura de parede e que perde a seu volume de poro de acordo com o tratamento superficial realizado, não mantendo por vez a elevada área superficial.

Com o estudo das propriedades eletrônicas foi observado a ocorrência de fenômenos superficiais (elevada reatividade e

instabilidade) e rede estrutural com formação de *clusters*, impedindo o fluxo de elétrons pela estrutura fractal do aerogel.

Este trabalho traz novos resultados, principalmente no que se refere às mudanças estruturais em aerogéis de óxido de estanho sem dopagem de forma intencional. Sendo possível, através desse processamento, explorar as propriedades estruturais e eletrônicas como forma prévia das modificações estruturais do aerogel de óxido de estanho, o que poderá contribuir para o desenvolvimento futuro e aplicação em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PIERRE, A. C. e PAJONK G. M. *Chem. Rev.* **102** (2002) 4243–4265.
- HUSING, N. e SCHUBERT, U. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **37** (1998) 22–45.
- YUSTA, F. J.; HITCHMAN, M. L. e SHAMILAN, S. H. *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 1321.
- LV, G.; WU, D.; FU, R.; ZHANG, Z. e SU, Z. *J. Non-Cryst. Sol.* **354** (2008) 4567.
- TERRIER, C.; CHATELON, J. P. e ROGER, J. A. *Thin Sol. Films* **295** (1997) 95.
- TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; BERJOAN, R.; *et al.* *Thin Sol. Films* **263** (1995) 37.
- CHEPIK, L. F.; TROSHINA, E. P.; MASHCHENCO, T. S.; *et al.* *Rus. J. Appl. Chem.* **74** (2001) 1617.
- GIRALDI, T. R.; ESCOTE, M. T.; MACIEL, A. P.; *et al.* *Thin Sol. Films* **515** (2006) 2678.
- FONTANESI, C.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; *et al.* *J. Euro. Ceram. Soc.* **18** (1998)1593.
- DIEN, E.; LAURENT, J. M. e SMITH, A. J. *J. Euro. Ceram. Soc.* **19** (1999) 787.
- THORP, F. H. "*Inorganic Chemical Preparations*", Ginn & Co., (1896).
- KISTLER, S. U.S. Pat. N°. 2,093,454 de 21/09/1937, "Method of producing Aerogels."
- CASAS, L.; ROIG, R.; MOLINS, E.; *et al.* *Appl. Phys. A.* **74** (2002) 591.

CASAS, L.; ROIG, A.; RODRIGUEZ, E.; *et al.* *J. Non. Crystal. Solids* **285** (2001) 37.

MARTINEZ, S.; MESSEGUER, M.; RODRIGUEZ, E.; *et al.* *Tetrahedron* **59** (2003) 1553.

MOHANAN, J. L. e ARACHCHIGE, I. U. *Brock, Science* **307** (2005) 397.

ARACHCHIGE, I. U. e BROCK, S. L. *Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 7964.

GARCIA, C.; ZHANG, Y.; DISALVO, F.; *et al.* *Angew. Chem.* **42** (2003) 1526-1530.

SCHMITT, C.; PRÖBSTLE, H. e FRICKE, J. *J. Non. Cryst. Solids* **285** (2001) 277.

HRUBESH, L. W. e PEKALA, R. W. *J. Mater. Res.* **9** (1994) 731.

ALEXANDER, S. e ORBACH, R. *J. Phys.* **43** (1982) L625.

ROCHA, E.L. e CUNHA, C.R. *Chaos, Solitons and Fractals.* **44** (2011) 241-247.

ANDERSON, P. W. *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492.

MOULOPOULOS, K. e LACKMANN, F. C. *Phys. Lett. A* **261** (1999) 119.

TAPPAN, B. C.; STEINER III, S. A. e LUTHER, E. P. *Angew. Chem.* **49** (2010) 4544.

NYCE, W.; HAYES, J. R.; HAMZA, A. V.; *et al.* *Chem. Mat.* **19** (2007) 344.

LEVENTIS, N.; CHADRASEKARAN, N.; LEVENTIS, C. S; *et al.* *J. Mat. Chem.* **19** (2009) 63.

SILVA FILHO, I. M. *Produção de filmes finos de SnO₂ pelo método de spray pirólise utilizando um forno a gás natural com combustão de*

filtração. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza (2012).

MAGALHÃES, E. C. *Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor*. Instituto de Física. Salvador. Universidade Federal da Bahia. Salvador (2001).

MUNNIX, S. e SCHMEITS, M. *Phys Rev. B*, **27** (1983) 7624 – 7635.

HOU, S. L. e SUMMITT, R. W. *Phys Rev.* **154** (1966) 258 – 265.

RANGEL, J. H. *Holos*, **4** (2011) 112-127.

MORAES, E. A. *Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos*. Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. USP. São Carlos (2002).

SENTANIN, F. C. *Preparação e Caracterização de Filmes Finos de SnO₂:Sb pelo processo Sol-Gel*. Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo. São Carlos (2008).

SOUZA, A. E.; MONTEIRO, S. H.; SANTILLI, C. V.; *et al.* *J. Mater. Sci.* **8** (1997) 265.

GOLDSMITH, S. e BOXMAN, R. L. *Semicond Sci. Technol.* **21** (2006) 364.

MULVANEY, P.; GRIESER, F. E MEISEL, D. *Langmuir.* **6** (1990) 567.

GU, Z.; LIU, X.; ZANGH, W.; *et al.* *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (2000) 159.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A. e SAMBRANO, J. R. *Cerâmica* **55** (2009) 88-93.

SABILA, L. F. *Interação do complexo luminescente [Eu(tta)³] com sílica mesoporosa*. Pós Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira (2009).

BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990.

DE CONTO, Camila. Aerogels obtained by using supercritical carbon dioxide. Nancy, France, 2012. Projet de fin d'étude - Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimique, Université de Lorraine.

GASH, E.; TILLOTSON, T. M.; SATCHER, J. H.; ; *et al. J. Non-Cryst. Sol.* **285** (2001) 22.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. e TELLER. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309-319.

SUSAN, P. H. *Caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho como sensores de gás*. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Araraquara (2012).

MARIN, C. *Revestimentos Protetores de Nitreto de Silício para aplicações Tribológicas Extremas*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul (2010).

DEBASTIANI, R. *Caracterização e Análise Elementar das Etapas de Preparação de Café através de Feixes de Íons*. Dissertação de Mestrado. Pós- Graduação em Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

SCHAFFER, F. R. *Nanoestruturas de TiO₂: Síntese, caracterização e aplicação. Trabalho de conclusão de curso de graduação*. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2011).

PANKOVE, J. I. *Optical Processes in semiconductors*. Dover Publications, New York (1971).

YU, P. *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties*. Series: Graduate Texts in Physics. Cardona (2010).