

## **FILMES FINOS DE $\text{SnO}_2$ DOPADO COM NÍQUEL OBTIDO PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS**

**Adriany Serra do NASCIMENTO (1); Jomar S. VASCONCELOS (2); Ana Maria Santos FONTES (3); Nazaré do Socorro L.S. VASCONCELOS (4)**

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, Departamento de Química- Av. Getúlio Vargas, 4, Monte Castelo, São Luís – MA, (98)3218-9000, e-mail: [adrianyterra@hotmail.com](mailto:adrianyterra@hotmail.com)

(2) Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, e-mail: [sales06@uol.com.br](mailto:sales06@uol.com.br)

(3) Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, e-mail: [analove5@hotmail.com](mailto:analove5@hotmail.com)

(4) Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, e-mail: [ndsocorro@yahoo.com.br](mailto:ndsocorro@yahoo.com.br)

### **RESUMO**

A corrosão é processo destrutivo que causa grandes prejuízos no mundo inteiro. Só nos EUA os gastos anuais com corrosão ultrapassam os 350 bilhões de dólares segundo relatório do banco mundial. No Brasil, esse relatório diz que o gasto anual com corrosão é cerca de 20 bilhões de dólares. Uma maneira de diminuir corrosão em metais é a aplicação de revestimentos, tintas ou películas protetoras. Sabe-se que revestimentos cerâmicos são mais resistentes a oxidação, corrosão e erosão que os metais. Com isso, este trabalho tem por objetivo desenvolver filmes finos de  $\text{SnO}_2$  puro e dopado com níquel pelo método dos precursores poliméricos. Apesar do exaustivo estudo sobre o  $\text{SnO}_2$  ainda se sabe muito pouco sobre suas propriedades de proteção química e mecânica quando dopado com níquel. A utilização do método dos precursores poliméricos permite a obtenção de um material estequiométrico, além de diminuir os custos de obtenção do filme. Os filmes obtidos foram analisados por microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X (DRX) e Microscopia Óptica, em que verificou-se que os filmes apresentam baixa rugosidade, homogêneos e livres de trincas. Os resultados do teste de corrosão mostraram que os filmes foram resistentes aos ataques ácido e salino, aumentando assim o tempo de vida dos materiais.

**Palavras-chave:**  $\text{SnO}_2$ , corrosão, Pechini.

## 1. INTRODUÇÃO

Apesar da sua grande resistência a corrosão, o aço inoxidável não está livre de corrosão. O tipo de corrosão mais comum no aço inoxidável é a corrosão localizada. Esta torna-se mais eficiente em localidades de atmosfera marinha, onde a concentração de íons halogênicos é alta. Esses íons, mais especificamente o íon cloreto, rompem a película passivadora própria do aço inox de forma que o pH é diminuído impedindo que a película se reconstitua. Devido a este fato, uma boa alternativa para aumentar a vida útil destes metais é o revestimento com um material cerâmico, porque sabe-se que o recobrimento de superfícies metálicas com materiais cerâmicos, tais como óxidos condutores transparentes (TCO), que apresentam elevada resistência a ataques químicos e físicos. Embora materiais na forma de filmes venham sendo aplicados a milhões de anos, datada desde os egípcios, que utilizavam películas finíssimas de ouro na ornamentação de seus utensílios, somente a partir da década de 80 iniciou-se o estudo de filmes finos cerâmicos para aplicações tecnológicas. Dentre os TCOs, o óxido de estanho é o mais difícil de sofrer ataque químico. A durabilidade mecânica dos TCOs está relacionada com a dureza dos cristais que são formados.

As atenções têm sido dirigidas para o potencial do  $\text{SnO}_2$  como sensor de gás, desde que foi descoberto que sua resistividade é alterada apreciavelmente em presença de certos tipos de gás. As propriedades de fotoluminescência do  $\text{SnO}_2$  (WANG, 2002; WANG, 2005 ; YU, 1997 ; GU, 2003 ; KIM, 2000 ; JIN, 2003) também têm sido bastante exploradas. As propriedades óptica, elétrica e mecânica do  $\text{SnO}_2$  podem ser grandemente modificadas por dopantes. Até agora,  $\text{SnO}_2$  tem sido dopado separadamente com elementos do grupo III, V, VI e VII, tais como: In, Ti, P, As, Sb, Te, F, Cl, Br e I, para modificar as propriedades citadas (JIZ, 2004; TESFAMICHAEL, 2003; CHOPRA, 1983; QU, 1428). Recentemente,  $\text{SnO}_2$  dopado com metais de transição 3d tem mostrado algumas propriedades magnéticas interessantes e atraído grande atenção (OGALE, 2003; FITZGERALD, 2004; KUANG, 2005 ; PUNNOOSE, 1559). É conhecido também que a presença de um íon magnético na composição de um semiconductor leva a um novo número eletrônico e propriedades ópticas, tal como a d-d absorção óptica devido a forte interação entre os elétrons 3d e a banda de gap ser modificada pela hibridização sp-d (KIM, 1994; DINIA, 2005).

O método dos precursores poliméricos consiste na formação de uma rede polimérica, obtida em duas etapas. A primeira é a complexação a partir da mistura do ácido cítrico (alfa-hidrocarboxílico) com o metal, e a segunda é a polimerização, que ocorre com adição de etilenoglicol (polihidroxiálcool), formando então, um polímero. A Figura 1, demonstra a reação para preparação de uma resina polimérica de estanho. Eleb permite a produção de materiais de alta pureza a baixas temperaturas e com diferentes composições, microestruturas entrelaçadas e com maior homogeneidade química. Além disso, podem ser obtidos filmes ou fibras diretamente de sóis ou géis utilizando-se das técnicas como “dip-coating, spin-coating, spray-drying” (Pechini, 1967).

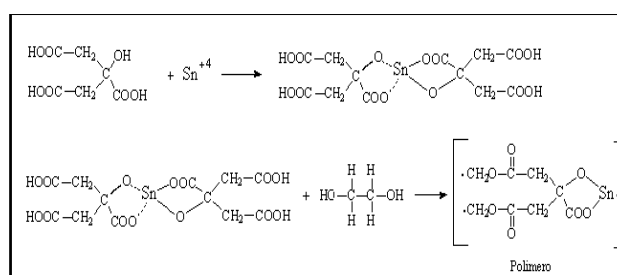


Figura 1 - Reação para obtenção do precursor polimérico de estanho.

Portanto, neste trabalho nós produzimos filmes finos de  $\text{SnO}_2$  puro e dopado com níquel a partir do método dos precursores poliméricos com concentrações do dopante de 1%, 3% e 5%. Será investigada a influência do dopante, níquel, na microestrutura e no potencial de proteção do  $\text{SnO}_2$ .

## 2. DESENVOLVIMENTO

### 2.1. Fundamentação Teórica

O dióxido de estanho,  $\text{SnO}_2$ , óxido anfótero, semiconductor, destaca-se pelo fato de ser aplicado em muitos campos pelas suas propriedades, tais como: alta condutividade elétrica, alta transmitância na região do visível, alta estabilidade térmica e alta resistência química e mecânica. A principal fonte de  $\text{SnO}_2$  é o mineral cassiterita, que pode ser facilmente reduzido pelo carvão, o que explica a antiguidade do conhecimento e uso

do metal. Os campos de aplicação deste material incluem a construção de nariz eletrônico, dispositivo eletrônico, células solares, “displays” de cristal líquido e estanhamento de Flandres, usado em latas de conservas de latas e bebidas, e sensores de gases. Sendo que os dois últimos são os que mais se destacam (MACIEL, 2003).

A sinterização do dióxido de estanho sem aditivos é caracterizada por uma reduzida densificação mesmo quando as partículas iniciais são muito pequenas (nanométricas) e ainda quando sinterizadas a elevadas temperaturas e longos períodos de tempo (LEITE, 2001). Este comportamento é uma vantagem em aplicações do  $\text{SnO}_2$  como sensor de gases, que exige grandes áreas superficiais e consiste numa desvantagem em aplicações que exigem resistência mecânica que, porém, já é solucionado com adição de dopantes promovendo a densificação destes e também melhorando suas propriedades, como por exemplo, condutividade (MARIA, 2001). Ao menos para baixas temperaturas, trabalhos recentes têm mostrado que a introdução de aditivos não influenciam somente os mecanismos de transportes de massa, mas também características morfológicas dos pós, como área de superfície específica e o ponto isoelétrico das suspensões aquosas (PEREIRA, 2002).

A sinterização de  $\text{SnO}_2$  a altas temperaturas e contendo  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  (VERELA, 1990),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (PENNISI, 1978),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (KIM, 2002),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PENNISI, 1978),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (LAS, 1993),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (LAS, 1993), em concentrações que variam de 0,5 a 5% em mol, já foi estudada. No entanto, o papel exato do aditivo na densificação do  $\text{SnO}_2$  é raramente estabelecido, exceto para o caso da adição de  $\text{CuO}$  (0,5 a 1 % em mol) e para  $\text{MnO}_2$  (0,3 % em mol).

No caso de adição de  $\text{CuO}$ , o papel do aditivo geralmente é atribuído ao aparecimento de uma fase líquida que surge em temperaturas ligeiramente inferiores a 1100 °C ao ar. No caso do  $\text{MnO}_2$ , mostrou-se que os cátions estão principalmente segregados na superfície das partículas (nos pós) e dos grãos (nas cerâmicas), e que sua superfície específica pode ser controlada com o aumento da concentração de aditivos. Além disso, mostrou-se que não há relação entre a quantidade de aditivo utilizada e solubilização na rede cristalina (GOUVÊA, 1995).

Uma vez que a solubilidade do manganês na rede do  $\text{SnO}_2$  é muito baixa e a concentração é constante, a eliminação da superfície dos grãos leva a um enriquecimento da superfície dos grãos com o aditivo. O início da densificação do  $\text{SnO}_2$  contendo íons  $\text{Mn}^{3+}$  ocorre somente quando uma concentração superficial crítica de aditivos é alcançada, independentemente da temperatura e da concentração total de manganês (GOUVÊA, 1995). Esta evidência leva a suposição de que a sinterização é determinada pelas características superficiais do material, e não apenas por processos difusionais. Entretanto, a difusão deve ser suficiente para promover o transporte de massa necessário. Assim, é aceitável a suposição de que a concentração crítica de aditivo na superfície pode ser alcançada quando um pó de elevada área de superfície específica contenha alta concentração de aditivos e que todo aditivo permaneça somente na superfície. Sendo a saturação a condição necessária para que haja densificação, esta deve ocorrer de forma muito rápida, principalmente quando o material é aquecido rapidamente.

Yu et al. (GOUVÊA, 1995) estudaram a variação no tratamento médio do grão em função da temperatura em nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  e observaram um aumento 4 nm para 80 nm nos pós tratados a 200°C e 1000°C respectivamente.

## 2.2. Microondas

No processamento térmico de cerâmicas por microondas tem-se observado algumas vantagens em relação ao método convencional como, aquecimento volumétrico controlado, altas razões de aquecimento, baixo consumo de energia e melhora na qualidade e propriedades dos materiais (THOSTENSON, 1999). Além disso, é observado um efeito denominado de não térmico do ponto de vista da cinética, tais como: razões de sinterização, crescimento de grãos, difusão, junção e nucleação (FREEMAN, 1998).

Vasconcelos et al (VASCONCESLOS, 2003; VASCONCELOS, 2004; VASCONCELOS, 2004) desenvolveram um aparato para tratamento térmico de filmes finos depositados em diversos substratos, em que utilizaram um forno de microondas de uso doméstico adaptado para permitir o controle de temperatura, razão de aquecimento e tempo de patamar. Com este aparato, cresceram epitaxialmente filmes finos de  $\text{LiNbO}_3$  sobre substratos de safira (0001) (VASCONCELOS, 2003). Também, obtiveram filmes ferroelétricos de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) cristalizados por irradiação de microondas. Os filmes apresentam grãos

finos e esféricos, baixa rugosidade e uma boa aderência entre o filme e o substrato e propriedades elétricas comparáveis a dos filmes processados em forno convencional (VASCONCELOS, 2003).

Pereira et al (2007) obtiveram yttrium-aluminum garnet (YAG) por irradiação de microondas com uma temperatura de ordem de 1000°C (temperaturas acima de 1600°C por 10 minutos e a 500°C por 1 minuto). Os pós apresentam propriedades luminescentes a temperatura ambiente (KEYSON, 2007).

Escote et al (2005) conseguiu propriedades melhoradas de filmes de estrutura  $ABO_3$  ( $A=Pb$ ,  $Ca$ ,  $Ba$  e  $B = Ti$ ,  $Zr$ ) com aplicação de microondas para tratamento térmico.

## 2.3 Materiais e Métodos

Os reagentes usados para obtenção dos precursores poliméricos estão listados na Tabela 1 abaixo:

**Tabela 1 - Materiais e Reagentes**

Reagentes	Origem	Pureza (%)
Cloreto de estanho II	J.T. Baker	-
Nitratode Níquel	ALDRICH	99,2
Ácido Nítrico	Merck	65
Hidróxido de Amônio	Merck	99
Etilenoglicol	Merck	99,5
Ácido cítrico	Merck	99,5
Substratos de aço inoxidável	-	-

## 2.4 Citrato de Estanho

O citrato de estanho é um precursor catiônico de estanho, Sn, para preparação de resina precursora de  $SnO_2$ , o qual foi feito dissolvendo-se as massas de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) e cloreto de estanho dihidratado ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) em 1 litro de água destilada. Para controlar o pH, adicionou-se hidróxido de amônio,  $NH_4OH$ , (gota a gota) até alcançar o pH igual a 3. Com adição do  $NH_4OH$  houve a precipitação do citrato de estanho. A solução foi deixada em repouso por 24 horas sob refrigeração para precipitação completa do citrato. Em seguida filtrado sob vácuo e levado para estufa por 24h a 60 °C para secagem.

A gravimetria do citrato de estanho foi feita pesando-se, em cadinho de porcelana, três porções de aproximadamente 0,5g do citrato de estanho e tratando-se em forno MUFLA (EDG10P-5) a 800 °C por 2h em atmosfera ambiente, para se obter a concentração em gramas de Sn por grama do citrato.

## 2.5 Resinas de Estanho pura e dopada com a níquel

Com os resultados da gravimetria do  $SnO_2$ , determinou-se a massa do citrato de estanho necessária para preparação da solução precursora de  $SnO_2$ . O ácido cítrico foi dissolvido em um mínimo de água destilada somente com agitação e com temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado o citrato de estanho, o dopante (níquel) e logo após o etilenoglicol na proporção em massa ácido cítrico/etilenoglicol (AC/EG) de 60/40. A mistura foi mantida sob agitação a 80 °C/1h para obtenção da resina polimérica. O citrato, como já se sabia pela literatura, é insolúvel em EG, o que torna necessário a adição de ácido nítrico concentrado para completa dissolução da mistura, totalizando 10 ml de  $HNO_3$  concentrado. Foram feitas três tipos de resinas: pura, dopada com níquel a 1%, 3% e 5%.

As viscosidades das resinas foram ajustadas em viscosímetro de Ostwald (Herzoo Visco Bath HUB 438) com controlador de temperatura (mantida à 25 °C e 40 °C), com o qual permite uma determinação simples do coeficiente de viscosidade a partir de uma substância padrão. Neste caso as medidas de viscosidade

foram feitas por comparação entre o tempo de vazão de um líquido de viscosidade conhecida, geralmente água, e do líquido cuja viscosidade se deseja determinar. As viscosidades foram ajustadas em 16 cP.

## 2.6 Deposição e tratamento térmico dos filmes

Para deposição dos filmes de  $\text{SnO}_2$  puro e dopado, previamente limpou-se os substratos de aço com dimensões de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . A limpeza foi feita da seguinte maneira: mergulhou-se o substrato por 2 minutos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$  (4:1), em seguida lavou-se abundantemente com água destilada, sendo posteriormente mergulhado na solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  por 5 minutos, sendo rapidamente lavado com água destilada. Depois de limpos, os substratos foram secos em chapa de aquecimento. Os filmes foram depositados imediatamente após a limpeza dos substratos.

O processo de deposição foi pelo aparelho “spin coating” (Figura 2), na qual depositou-se gotas da solução precursora sobre o substrato de aço 316L que foi submetido a um movimento de rotação para o espalhamento total da solução precursora por toda superfície do substrato. A primeira rotação usada foi de 1000 rpm em 9 segundos e a segunda foi de 4000 rpm por 30 segundos. O aparelho de “spin coating” usado foi “spin coater model P6700, Speedline Technologies A Cookso Eletronics Company”. Após a deposição os filmes foram pré-aquecidos numa chapa de aquecimento por 60 minutos em uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$  para evaporação dos solventes mais voláteis.

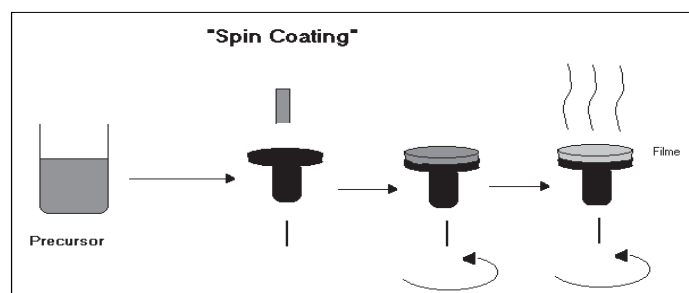


Figura 2 - Representação de deposição por “spin coating”

Foram feitas triplicatas para as três amostras com diferentes camadas de filmes, conforme mostra a Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 - Amostra dos Filmes

Filmes	Composição (3 camadas)	Temperaturas
Filme I	Puro	$350^\circ\text{C}$ por 4h taxa de aquecimento para ambos foi de $1^\circ\text{C}/\text{min}$
Filme II	$\text{SnO}_2$ dopado com 1% de níquel	$350^\circ\text{C}$ por 4h taxa de aquecimento para ambos foi de $1^\circ\text{C}/\text{min}$
Filme III	$\text{SnO}_2$ dopado com 3% de níquel	$350^\circ\text{C}$ por 4h taxa de aquecimento para ambos foi de $1^\circ\text{C}/\text{min}$
Filme IV	$\text{SnO}_2$ dopado com 5% de níquel	$350^\circ\text{C}$ por 4h taxa de aquecimento para ambos foi de $1^\circ\text{C}/\text{min}$

## 2. 7 Ensaio de ataque químico

Para verificar a capacidade de proteção dos filmes, fez-se um teste qualitativo baseado no trabalho de Mohame et al (2001), em que os autores atacaram os filmes com solução de 3% de  $\text{NaCl}$  e 15% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Os primeiros ensaios foram com solução de primeiro com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 15% e posteriormente a solução de  $\text{NaCl}$  a 5% . A investigação quanto ao ataque foi feita depois de 2 (duas) meses. A análise das superfícies foi feita em um microscópio óptico (microscópio ótico OLYMPUS BX51) do laboratório de Física da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). As análises foram feitas dos filmes depois do ataque, colocados sobre uma lâmina de vidro. As objetivas de aumento foram de 5x, 10x, 20x. Fez-se varredura de toda superfície do filmes (filmes de  $1 \times 1 \text{ cm}$ ).

## 2. 8 Caracterização Estrutural

A identificação da fase do material foi feita por difração de raios X, em um difratômetro RIGAKU RINT 2000, radiação de  $K\alpha Cu$ , com “step scan” de  $0,02^\circ$ . A microestrutura na superfície das amostras foi investigada por análises de microscopia de força atômica (AFM). O equipamento utilizado foi DSM 940-a, Zeis. Estas medidas de AFM e DRX foram feitas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) em Araraquara/SP.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Drx

Na Figura 3 é ilustrado o difratograma de raios X dos filmes de  $SnO_2$  puro e dopado com níquel, onde as concentrações de níquel são de 1%, 3% e 5%, obtido pelo método dos precursores poliméricos, calcinado a  $350^\circ C/4$  h. Observa-se que a presença do dopante não modificou a fase tetragonal da cassiterita ( $SnO_2$ ) (PDF 41-1445), cujos picos de difração correspondentes estão identificados no espectro de difração.

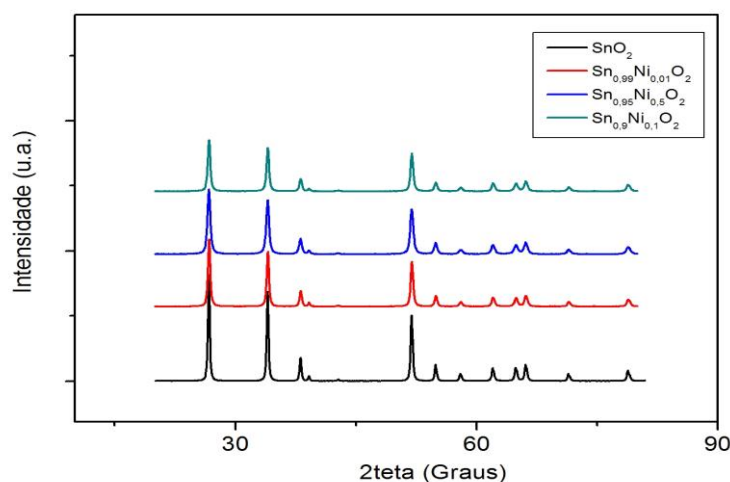
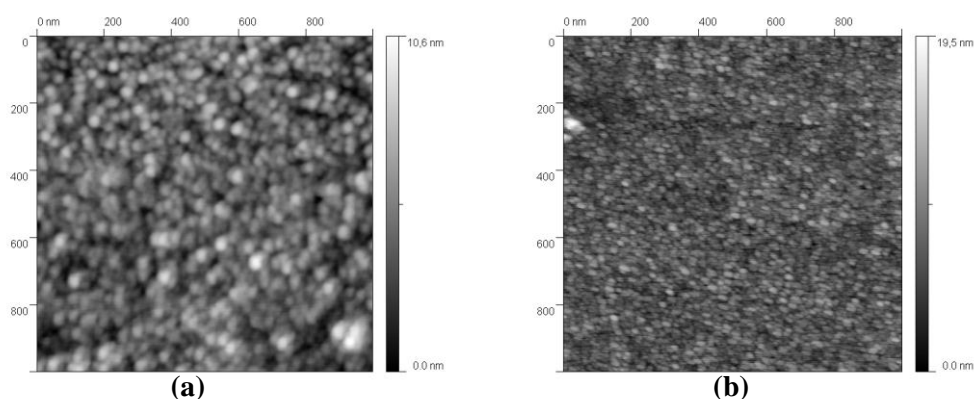


Figura 3 - Difratograma do filme de  $SnO_2$  puro e dopado com níquel em concentrações de 1, 2 e 3 % obtido pelo método dos precursores poliméricos.

#### 3.2 Afm

No microscópio de força atômica a ponta de silício é fixa em um cantilever que é aproximado da superfície do material. Um feixe de laser incide neste cantilever sendo em seguida refletido para um fotodetector. A amostra a ser analisada é colocada sob um suporte feito de material piezoelétrico. Com a aproximação ou repulsão entre a ponta e a amostra devido interação tipo Van der Waals é possível mapear a superfície devido ao deslocamento do laser no fotodetector.

A Figura 4, composta pelas imagens *a* ( $SnO_2$ ), *b* (1% de níquel), *c* (3% de níquel) e *d* (5% de níquel), observa-se que o tratamento térmico de  $350^\circ C$  por 4h foi suficiente para obter um filme com a superfície livre de poros ou trincas, com grãos arredondados distribuídos homogeneamente e com baixa rugosidade. E à medida que a concentração de dopante (níquel) aumenta, o tamanho do grão diminui. Características importantes para proteção do substrato.





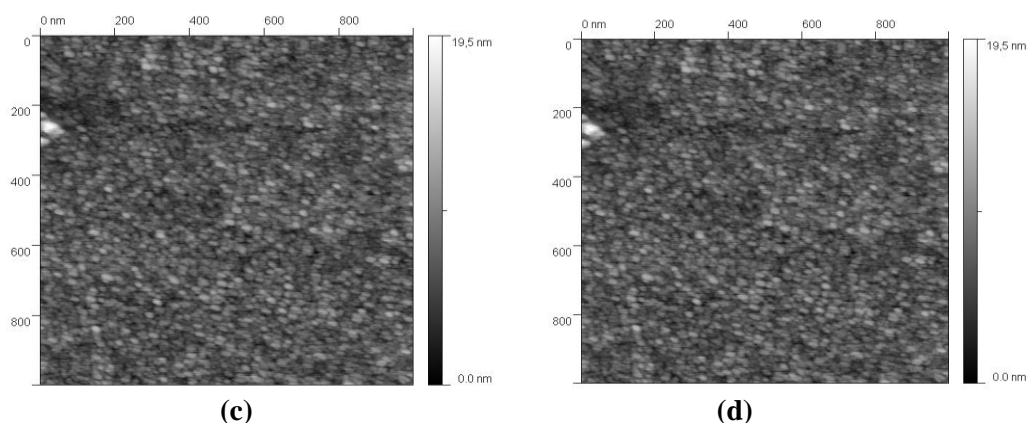


Figura 4. AFM dos filmes de SnO<sub>2</sub> puro e dopado com níquel a 1, 3 e 5%

### 3.3 Microscopia Óptica

As Figuras *a*, *b*, *c* e *d* correspondem às imagens feitas dos filmes de SnO<sub>2</sub> puro e dopado com 1%, 3% e 5% de níquel respectivamente, depois do ensaio de ataque químico. Pode-se observar que todos os filmes resistiram aos ataques químico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 15%) e salino (NaCl a 5%).

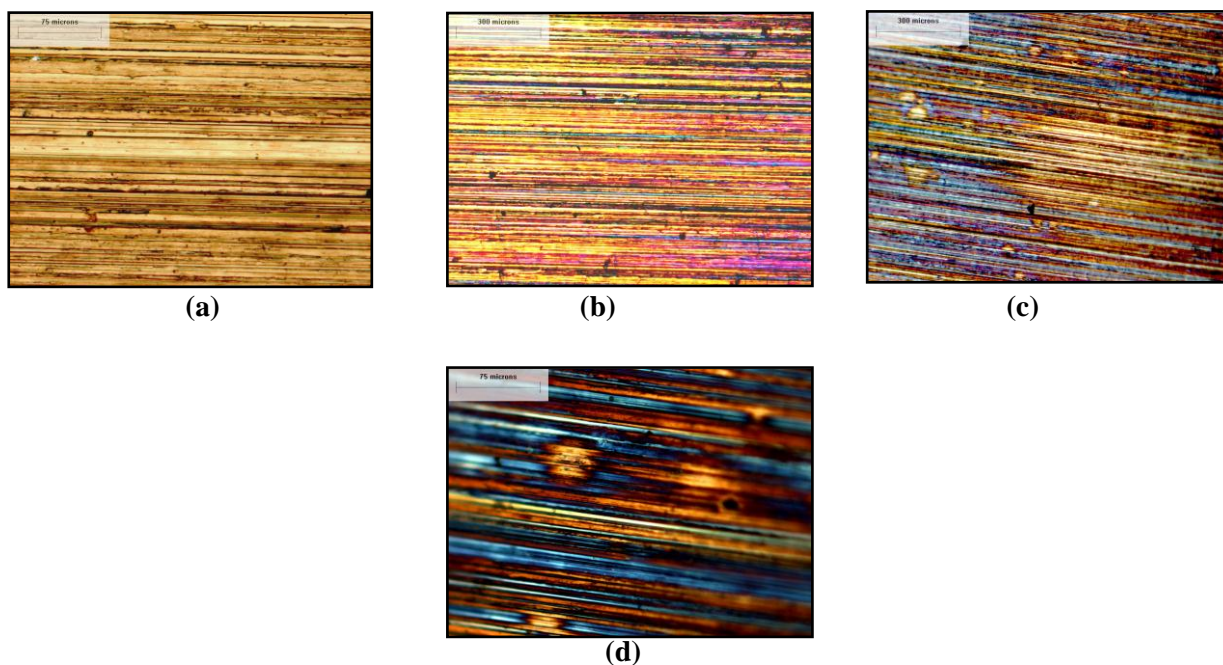


Figura 5. Microscopia Óptica dos filmes SnO<sub>2</sub> puro de dopado a 1%, 3% e 5%.

## 4. CONCLUSÃO

Os filmes de SnO<sub>2</sub> puro e dopado com níquel foram depositados sobre aço inoxidável, foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. Os filmes apresentam-se homogêneos, com superfícies livres de poros ou trincas e com baixa rugosidade. A presença do dopante níquel melhorou a densificação, diminuiu o tamanho dos grãos e não mudou a estrutura tetragonal da cassiterita. Pelo teste qualitativo de ataque químico e salino usando soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 15% concluiu-se que a película de SnO<sub>2</sub> pura de dopada é uma barreira aos ataques, mostrando-se uma excelente alternativa de material de sacrifício para aumentar a vida útil do metal analisado.

## 5. REFERÊNCIAS

- CHOPRA K. L.; MAJOR S.; PANDYA D. K. 1983 *Thin Solid Films* **102** 1.
- DINIA A.; SCHMERBER G.; PIERRON-BOHNES, V., MÉNY C., PANISSOD P. and BEAUROAIRE E. 2005 *J. Magn. Mater.* **286** 37.
- ESCOTE M. T., PONTES F. M.; MAMBRINI G. P.; LEITE E. R.; VARELA J. A.; LONGO E. J. *Eur. Cer. Soc.* **25** (2005) 2341
- FREEMAN, S. A.; BOOSKE, J. H.; COOPER, R. *J. Appl. Phys.*, **83**, 11, (1998) 5761.
- FITZGERALD C. B.; VENKATESAN M.; DOUVALIS A. P.; HUBER S. and COEY J. M. D.; 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7390.
- FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO (São Paulo, SP). J. S. Vasconcelos; N. S. L. S. Vasconcelos; J. W. Gomes; S. M. Zanetti; E. R. Leite; J. A. Varela; E. Longo. Aparato e método para cristalização de filmes finos utilizando forno de microondas doméstico. PI 0302339-7, 10 Jul. 2003.
- GOUVÊA D.; "Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO<sub>2</sub>", Tese de Doutorado, Universidade Federal de S. Carlos (1995).
- GOUVÊA D.; SMITH A.; BONNET J. P.; VARELA J. A.; "Densification and coarsening of SnO<sub>2</sub> based materials containing manganese oxide", *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 4 (1998) 345.
- GU F.; WAONG S. F.; SONG C. F., LU M. K.; QI Y. X.; ZHOU G. J.; XU D. e YUAN D. R. 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 451.
- JIN J.; SEONG P. C.; CHA I. C.; DONG C. S. e JIN S. P. 2003 *Solid State Commun.* **127** 595.
- JI Z. G., HE Z. J. e SONG Y. L. 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4330 (em Chinês).
- KEYSON D.; VOLANTI D. P.; CAVALCANTE L. S.; SIMOES A. Z.; SOUZA I. A.; VASCONCELOS J. S.; VARELA J. A.; LONGO E.; *Journal of Materials Processing Technology*, **189** (2007) 316.
- KIM Y. D.; COOPER S. L.; KLEIN M. and JONKER B. T.; 1994 *Phys. Rev. B* **49** 1732.
- KIM T. W.; LEE D. U. e YOON Y. S.; 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3759.
- KIM B.-C.; LEE J.-H.; KIM J.-J.; IKEGAMI T.; "Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramic: particle size effect", *Mater. Lett.* **52** (2002) 114.
- KUANG A. L.; LIU X. C.; LU Z. L.; REN S. K.; LIU C. Y.; ZHANG F. M. e DU Y. W.; 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934. (em chinês).
- LAS W. C.; DOLET N.; DORDOR P.; BONNET J. P.; "Influence of additives on the electrical properties of dense SnO<sub>2</sub>-based ceramics", *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 6191. ]
- LEITE, E. R.; CERRI, LONGO J. A. E, VARELA J. A., PASKOCIMAS A. C., "Sintering of ultrafine undoped SnO<sub>2</sub> powder", *J. Eur. Cer. Soc.* **21** (2001) 669.
- MACIEL, A. P.; LISBOA-FILHO, P. N.; LEITE, E. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SCHREINER, W. H.; MANIETTE, Y.; LONGO, E.; *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003, **23**, 707.
- MARIA I B. B. Desenvolvimentos de Filmes de SnO<sub>2</sub>. 2001. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos. 2001.
- MOHAME E. R., CERRI J. A., LONGO E. , VARELA J. A., PASKOCIMAS C.A., *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 669
- OGALE S. B.; CHOUDHARY R. J.; BUBAN J. P.; LOFLAND S. E.; SHINDE S. R.; KALE S. N., KULKARNI V. N.; HIGGINS J.; LANCI C.; SIMPSON J. R., BROWNING N. D.; SARMA D. S., DREW H. D.; GREENE R.L. and VENKATESAN T.; 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 077205.



PECHINI, N. U. S. Patent, n. 3.330.697-1967.

PENNISI L., "The effect of certain oxides on the sintering and semiconducting nature of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doped  $\text{SnO}_2$ ", M.Sc. Diss., Alfred University (1978).

PEREIRA P. F. S., CAIUTB J. M. A., RIBEIRO S. J. L., NASSAR E. J. *J of Luminesc.* **126** (2007) 378-382.

PEREIRA G. J.; CASTRO R. H. R.; HIDALGO P., GOUVÊA D.; "Surface segregation of additives on  $\text{SnO}_2$  based powders and their relationship with macroscopic properties", *Appl Surf. Sci.* **195** (2002) 277.

PUNNOOSE A. and HAYS J.; 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1559.

QU Y.; ZHANG X., CHEN H.; GAO J. Y. e ZHOU D. F. 2005 *Chin. Phys.* **14** 1428.

TESFAMICHAEL T.; WILL G.; COLLELA M. e BELL J. 2003 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **201** 581.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A.*, **30** (1999) 1055.

VARELA J. A.; WHITTEMORE O. J.; LONGO E.; "Pore size evolution during sintering of ceramics oxides", *Ceram. Int.* **16** (1990) 177.

VASCONCELOS, N. S. L. S. Influência de dopantes titânio e tungstênio nas propriedades estruturais e ópticas de filmes finos de  $\text{LiNbO}_3$  preparados em forno microondas. 2004. 200p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

VASCONCELOS, J. S. Preparação de filmes finos por irradiação de microondas: aplicação na obtenção de filmes finos de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  puro e dopado com titânio e tungstênio. 2004. 195p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

VASCONCELOS, N. S. L. S.; VASCONCELOS J. S.; BOUQUET V.; LEITE E. R.; LONGO E.; SOLEDAD L. E. B.; ZANETTI S. M.; PONTES F. M.; GUILLOUX-VIRY M.; PERRIN A.; BERNARDI M. I.; VARELA J. A. *Thin Solid Films* **436**, 2 (2003) 213.

VASCONCELOS J. S.; VASCONCELOS N. S. L. S.; ZANETTI S. M.; GOMES J. W.; LEITE E. R.; LONGO E.; VARELA J. A., *Cerâmica* **49**, 309 (2003) 61.

WANG C., APPLEBY A. J. and LITTLE F. E. 2002 *Solid State Ionics* **147** 13.

WANG Y. H.; MA J.; JI F.; YU X. H. and MA H L. 2005 *J. Luminescence* **114** 71.

YU B. L.; ZHU C. S. and GAN F. X.; 1997 *Opt. Mater.* **7** 15.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPEMA pela bolsa de iniciação, a FUNCEMA pelos benefícios concedidos, ao CEFET-MA pela infra-estrutura que possibilitou a realização deste trabalho e a Profa. Dra. Socorro confiança depositada.