

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Cristina de Freitas Bueno

Deposição de filmes finos de SnO₂ e GaAs, visando confecção de dispositivos baseados na heterojunção SnO₂/GaAs

Bauru-SP

2015

Cristina de Freitas Bueno

Deposição de filmes finos de SnO₂ e GaAs, visando confecção de dispositivos baseados na heterojunção SnO₂/GaAs

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.

**Bauru-SP
2015**

Bueno, Cristina de Freitas.

Deposição de filmes finos de SnO_2 e GaAs, visando
confeção de dispositivos baseados na heterojunção
 SnO_2/GaAs / Cristina de Freitas Bueno, 2015
123 f.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

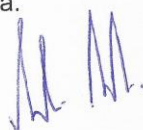
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Arseneto de gálio. 2. Dióxido de estanho. 3.
Heterojunção. 4. Európio. 5. Fotoluminescência. 6.
Caracterização elétrica. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

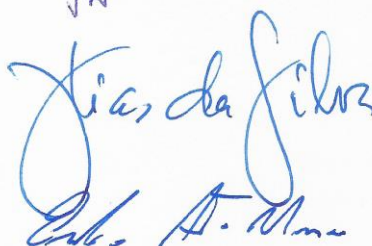
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CRISTINA DE FREITAS BUENO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de fevereiro do ano de 2015, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro do prédio da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. EVANDRO AUGUSTO DE MORAIS do(a) Campus Avançado de Itabira / Universidade Federal de Itajubá, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CRISTINA DE FREITAS BUENO, intitulada "Deposição de filmes finos de SnO₂ e GaAs, visando confecção de dispositivos baseados na heterojunção SnO₂/GaAs". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA



Prof. Dr. EVANDRO AUGUSTO DE MORAIS



“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.” (EINSTEIN, 1879-1955)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer algumas pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram para que meu trabalho fosse realizado.

Agradeço primeiramente aos meus pais Maria e Mario pela dedicação, que compartilharam comigo todas as dificuldades e vitórias em todas as etapas da minha vida, sempre oferecendo apoio e confiança.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, pela orientação neste trabalho, por compartilhar seu conhecimento, norteando o meu caminho e me preparando profissionalmente.

A Prof.^a Dr.^a Margarida Juri Saeki pela realização das medidas de MEV e EDX.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela realização das medidas de fotoluminescência e por me receber em São Carlos.

A Prof.^a Dr.^a Lúgia de Oliveira Ruggiero pela caracterização óptica das amostras.

Aos colegas do Laboratório de Experimentos Eletro-Ópticos em Materiais.

A FAPESP que permitiu minha Iniciação na Ciência (Processo: 2010/20460-8) e por me conceder a bolsa de mestrado (Processo: 2012/21239-9), e CNPq pelo auxílio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma me ajudaram a trilhar o meu caminho.

BUENO, C. F. **Deposição de filmes finos de SnO₂ e GaAs, visando confecção de dispositivos baseados na heterojunção SnO₂/GaAs**. 2015. 123f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

RESUMO

A proposta deste trabalho é a deposição de filmes finos de GaAs através da técnica simples de evaporação resistiva, e de filmes finos de SnO₂ dopado com o íon terra-rara Eu³⁺, pelo processo sol-gel-*dip-coating*, combinando um material semiconductor com alta mobilidade eletrônica e transição direta (GaAs), com um semiconductor de *bandgap* largo (SnO₂), e condutividade naturalmente do tipo-n, onde a emissão de íons terras-raras, entre eles Eu³⁺, é bastante eficiente. São investigadas amostras desses dois materiais de forma separada, como filmes finos ou pó de SnO₂:Eu³⁺, prensado na forma de pastilhas, e também combinado como uma heteroestrutura. Assim, são mostrados e discutidos neste trabalho resultados referentes a filmes finos de GaAs, de SnO₂:2%Eu, xerogéis de SnO₂ dopado com Eu, e de filmes finos formando a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu. Medidas de difração de raios-X (DRX) mostraram as principais direções cristalográficas da estrutura cristalina de SnO₂, com a estrutura identificada como do tipo rutilo e fase cassiterita, cuja estimativa do tamanho do cristalito para o plano (101) forneceu os valores 16nm e 19nm, para filme depositado em substrato de vidro e quartzo, respectivamente. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu observar a superfície da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, mostrando uma superfície não homogênea, com regiões mais claras, onde a análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) permitiu verificar uma variação de até 700% da composição relativa Sn/Eu nessas regiões. Medidas de fotoluminescência (PL) possibilitaram a observação das linhas de Eu³⁺, principalmente para o caso de amostras de heteroestruturas, e o aparecimento de uma banda larga que se desloca para altas energias de acordo com a temperatura de tratamento térmico. A caracterização elétrica realizada possibilitou a investigação tanto do efeito da temperatura como de uma saturação por fonte de luz monocromática. Assim, espera-se que o estudo dos mecanismos de luminescência e comportamento elétrico auxiliem na produção de novos dispositivos, tais como dispositivos eletroluminescentes, aliando as propriedades de GaAs com SnO₂, e as luminescentes do íon terra-rara Eu³⁺.

Palavras-chave: Arseneto de gálio, dióxido de estanho, heterojunção, európio, fotoluminescência, caracterização elétrica.

BUENO, C. F. **SnO₂ and GaAs thin film deposition aiming the construction of devices based on SnO₂/GaAs heterojunction**. 2015. 123f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

ABSTRACT

The purpose of this work is the deposition of GaAs thin films through the simple resistive evaporation technique, and SnO₂ thin films doped with Eu³⁺ rare-earth ion, by sol-gel-dip-coating process, combining a semiconductor material with high electron mobility and direct transition (GaAs), with a wide bandgap semiconductor (SnO₂), and natural n-type conductivity, where the rare-earth ion emission, including Eu³⁺, is very efficient. Samples of these two materials are investigated separately, where SnO₂:Eu³⁺ are in the form of thin films or pressed powder into pellets, as well as a combined heterostructure. Thus, results for GaAs, SnO₂:2%Eu thin films, Eu-doped SnO₂ xerogels, and thin films forming the heterostructure GaAs/SnO₂:2%Eu are shown and discussed in this paper. X-ray diffraction (XRD) measurements have shown the main crystallographic directions of SnO₂ crystals, with identified rutile structure and cassiterite phase, where the estimated crystallite size along the (101) plane has yielded the values 16nm and 19nm, for film deposited on glass and quartz substrates, respectively. Scanning electron microscopy (SEM) images show the surface of heterojunction GaAs/SnO₂:2%Eu, presenting an inhomogeneous character with lighter regions, where the energy-dispersive X-ray spectroscopic (EDX) analysis allows obtaining a range of up to 700% variation in the Sn/Eu relative composition in these regions. Photoluminescence (PL) measurements enabled the observation of Eu³⁺ lines, mainly to the case of heterostructure samples, and the appearance of a broad band, which shifts to higher energy according to the thermal annealing temperature. Electrical characterization enabled the evaluation of the temperature effect as well saturation by a monochromatic light source. Then, it is expected that the study of luminescent mechanisms and electrical behavior help in the production of new devices, such as electroluminescent devices, combining the properties of GaAs and SnO₂ and the luminescence of the rare-earth ion Eu³⁺.

Keywords: Gallium arsenide, tin dioxide, heterojunction, europium, photoluminescence, electrical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina blenda de zinco (<i>zincblende</i>) de GaAs.....	24
Figura 2: Estrutura de bandas de GaAs (adaptado de SKIERBISZEWSKI, 2002).....	25
Figura 3: Esquema da cela unitária tetragonal de SnO ₂ (estrutura rutilo).....	27
Figura 4: Diagrama para níveis de energia e transições características do íon Eu ³⁺ (adaptado de MULLER, 2009).....	29
Figura 5: Diagramas de banda de energia para GaAs e SnO ₂ , e formação da heterojunção GaAs/SnO ₂	31
Figura 6: Esquema simplificado da evaporadora.....	34
Figura 7: Fluxograma do esquema utilizado para a deposição dos filmes finos por <i>dip-coating</i>	36
Figura 8: Etapas da técnica <i>dip-coating</i> : as etapas de imersão e emersão ocorrem em sequência, enquanto que a deposição, drenagem e evaporação ocorrem simultaneamente (figura adaptada de BRINKER; SCHERER, 1990).....	37
Figura 9: Diagrama esquemático da heterojunção GaAs/SnO ₂ :2%Eu.....	38
Figura 10: Máscara de sombra utilizada para deposição do contato elétrico, e diagrama do filme com contato elétrico, vista lateral e frontal.....	40
Figura 11: Porta-amostra (<i>stub</i>) utilizado para medidas de microscopia eletrônica de varredura.....	43
Figura 12: Interação da luz com um material hipotético.....	44

Figura 13: Difratoograma de raios-X para filme fino GaAs 1 sem tratamento térmico.....	52
Figura 14: Difratoograma de raios-X para filme fino GaAs 1.....	52
Figura 15: Difratoograma de raios-X para filme fino SnO ₂ FF 1.....	53
Figura 16: Difratoograma de raios-X para filme fino SnO ₂ FF 2. Detalhe: Intervalo de 60 a 80° para melhor visualização.....	54
Figura 17: Difratoograma de raios-X para pó de SnO ₂ dopado com 2 e 4% de Eu.....	55
Figura 18: Difratoograma de raios-X para a amostra de heterojunção HET 3A.....	57
Figura 19: Deconvolução do pico 27,17° do difratograma de raios-X da amostra HET 3A.....	57
Figura 20: Difratoograma de raios-X para a amostra HET 3B.....	58
Figura 21: Difratoograma de raios-X para a heterojunção GaAs/SnO ₂ :2%Eu com diferentes tratamentos térmicos finais.....	60
Figura 22: Micrografia obtida por MEV da superfície da heterojunção HET 3B. Os aumentos e barra de escala mostrada são: 1500X e 10µm; 10000X e 1µm; e 10000X e 2µm, respectivamente. As figuras na parte de baixo pertencem a regiões distintas da amostra.....	62
Figura 23: Micrografias obtidas por MEV da superfície da heterojunção HET 3B. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo 20,0 e 10,0µm, respectivamente.....	63
Figura 24: Regiões demarcadas onde foi realizada a análise de EDX na superfície da amostra HET 3B.....	64
Figura 25: Composição relativa de Eu/Sn obtido pelo sinal do EDX ao longo da linha amarela desenhada na imagem de MEV, mostrada no detalhe, para a amostra HET 3B.....	66

Figura 26: Espectro de emissão de raios-X emitido pela amostra HET 3B e os elementos associados a cada energia de ionização.....	67
Figura 27: Imagem de campo geral para o Eu na amostra HET 3B.....	67
Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (magnitude 10000X) de: (a) amostras SnO ₂ FF 1 e (c) HET 3A. Difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) em microscópio eletrônico de varredura: (b) amostras SnO ₂ FF 1 e (d) HET 3A.....	68
Figura 29: Absorbância óptica na amostra GaAs 2. Detalhe: Transmitância do mesmo filme.....	70
Figura 30: Estimativa do valor de <i>bandgap</i> para filme fino GaAs 2.....	70
Figura 31: Absorbância óptica na amostra GaAs 3. Detalhe: Transmitância do mesmo filme.....	71
Figura 32: Estimativa do valor de <i>bandgap</i> para filme fino GaAs 3.....	72
Figura 33: Absorbância óptica na amostra SnO ₂ FF 1. Detalhe: Transmitância do mesmo filme.....	72
Figura 34: Estimativa do valor de <i>bandgap</i> para o filme fino SnO ₂ FF 1.....	73
Figura 35: Fotoluminescência para o filme de SnO ₂ :2%Eu com tratamento térmico de 500°C por 1 hora. Excitação: linha 350nm do <i>laser</i> Kr ⁺	74
Figura 36: Fotoluminescência do filme fino de SnO ₂ :2%Eu depositado em substrato de quartzo com tratamento térmico de 1000°C por 1 hora. Detalhe: Intervalo menor de comprimento de onda, 570-660nm. Excitação: linha 350nm do <i>laser</i> Kr ⁺	75
Figura 37: Espectro de fotoluminescência das pastilhas de SnO ₂ :2%Eu e SnO ₂ :4%Eu. Excitação: linha 350nm do <i>laser</i> Kr ⁺	76

Figura 38: Absorbância óptica na amostra HET 2. Detalhe: Transmitância do mesmo filme.....	78
Figura 39: Estimativa do valor de <i>bandgap</i> para a amostra HET 2.....	79
Figura 40: Absorbância óptica na amostra HET 3A. Detalhe: Transmitância do mesmo filme.....	79
Figura 41: Absorbância óptica na amostra HET 3B. Detalhe: Transmitância do mesmo filme.....	80
Figura 42: Estimativa do valor de <i>bandgap</i> para as amostras da heterojunção GaAs/SnO ₂ :2%Eu. Tratamentos térmicos finais: (a) 200°C/1h e (b) 400°C/20min.....	81
Figura 43: Espectro de fotoluminescência da heterojunção GaAs/SnO ₂ :2%Eu com tratamentos térmicos de 200°C/1h e 400°C/20min, e do filme de SnO ₂ :2%Eu com tratamento térmico de 500°C/1h. Excitação: linha 350nm do <i>laser</i> Kr ⁺	81
Figura 44: Fotoluminescência da heterojunção GaAs/SnO ₂ :2%Eu com diferentes tratamentos térmicos. Excitação: linha 350nm do <i>laser</i> Kr ⁺	82
Figura 45: (a) Íons Eu ³⁺ localizados preferencialmente na superfície de cristalitos (topo), e a estrutura da fotoluminescência é mostrada à direita, para a heterojunção tratada a 200°C/1h (amostra HET 3A); ou íon Eu ³⁺ localizado preferencialmente no meio do cristalito maior (parte inferior), e a fotoluminescência para filme de SnO ₂ em quartzo (direita). (b) À esquerda, diagrama da banda de energia para filme de SnO ₂ em quartzo, e à direita, diagrama da banda de energia para a heterojunção HET 3A.....	85
Figura 46: Valores de corrente elétrica em função da tensão em diferentes temperaturas (<i>I_xV_xT</i>), medido no escuro, para a amostra GaAs 2 com contato de In. Detalhes: Superior: Mesmo tipo de medida para intervalo menor de tensão, em outras temperaturas; Inferior: Resistividade elétrica em função da temperatura (<i>ρ_xT</i>).....	89

Figura 47: Valor da resistência elétrica em função da temperatura para a amostra GaAs 2. Detalhe: Intervalo de 35 a 53K, para melhor visualização.....	90
Figura 48: Resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$) para a amostra HET 2.....	91
Figura 49: Valor da energia de ativação para a amostra HET 2.....	92
Figura 50: Medidas de corrente elétrica em função da temperatura ($I \times V$) em 70K para a amostra HET 2.....	93
Figura 51: Medidas de corrente elétrica em função da tensão ($I \times V$) em 190K para a amostra HET 2.....	94
Figura 52: Corrente elétrica em função da temperatura ($I \times T$) para a heterojunção GaAs/SnO ₂ :2%Eu: (a) HET 3A e (b) HET 3B. Detalhe: Avaliação da energia de ativação do nível mais profundo.....	95
Figura 53: Valor da resistividade elétrica em função da temperatura ($\rho \times T$) para as amostras HET 3A e B.....	96
Figura 54: Corrente elétrica em função da tensão aplicada em diferentes temperaturas ($I \times V \times T$) na amostra HET 3A.....	97
Figura 55: Corrente elétrica em função da tensão aplicada em temperatura ambiente ($I \times V$) na amostra HET 3A. Detalhe: A mesma curva ($I \times V$) para a amostra HET 3B.....	97
Figura A1: Curva de transmitância do filtro passa-alto 51350 da Oriel.....	120
Figura A2: Decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3A em temperatura ambiente (292K). Amostra excitada com $\lambda > 750\text{nm}$	121
Figura A3: Decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3B em temperatura ambiente (290K). Amostra excitada com $\lambda > 750\text{nm}$	121

Figura A4: Decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3B na temperatura de 250K. Amostra excitada com $\lambda > 750\text{nm}$122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das amostras de filmes produzidas no trabalho.....	39
Tabela 2: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para filmes e pós de $\text{SnO}_2\text{:Eu}^{3+}$, usando a equação de Scherrer.....	56
Tabela 3: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para a heterojunção $\text{GaAs/SnO}_2\text{:2\%Eu}$, usando a equação de Scherrer.....	59
Tabela 4: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para a heterojunção $\text{GaAs/SnO}_2\text{:2\%Eu}$ com diferentes tratamentos térmicos, usando a equação de Scherrer.....	61
Tabela 5: Composição relativa de Sn e Eu obtidos por EDX para amostra $\text{GaAs/SnO}_2\text{:2\%Eu}$ com tratamento térmico de 400°C por 20 minutos (HET 3B).....	65

LISTA DE SÍMBOLOS

A = Absorbância

β = Alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima

θ = Ângulo de incidência dos raios

A = Área da seção transversal do filme

q = Carga elétrica do elétron

CVD = *Chemical vapor deposition* (deposição por vapor químico)

N_c = Concentração efetiva de estados

α = Coeficiente de absorção

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética

k = Constante de Boltzmann

h = Constante de Planck

K = Constante de proporcionalidade

k = Constante de proporcionalidade que depende da geometria da partícula

K_c = Constante de proporcionalidade que depende de fatores geométricos do contato

I = Corrente elétrica

$EBSD$ = Difração de elétrons retro-espalhados (*Electron Backscatter Diffraction*)

DRX = Difração de raios-X

L = Distância entre os contatos elétricos no filme

E_C = Energia da banda de condução

E_V = Energia da banda de valência

E_a = Energia de ativação

E_g = Energia do *bandgap*

$h\nu$ = Energia do fóton incidente

E_F = Energia do nível de Fermi

EDX = Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

x = Espessura do filme fino

n = Expoente

FET = *Field effect transistor* (transistor de efeito de campo)

ν = Frequência

IR = Infravermelho

I_0 = Intensidade do feixe incidente

I_r = Intensidade do feixe refletido

I_t = Intensidade do feixe transmitido

LED = *Light emitted diode* (diodo emissor de luz)

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

μ = Mobilidade eletrônica

n = Múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação

OLED = *Organic light emitted diode* (diodo emissor de luz orgânico)

PL = *Photoluminescence* (fotoluminescência)

PLD = *Pulsed laser deposition* (deposição por *laser* pulsado)

RE = *Rare-Earth* (terra-rara)

R = Resistência elétrica

ρ = Resistividade elétrica

SEM = *Scanning electron microscopy* (microscopia eletrônica de varredura)

SGDP = Sol-gel-dip-coating

t = Tamanho médio dos cristalitos

V = Tensão aplicada

T = Temperatura

2DEG = *Two dimensional gas* (gás bidimensional de elétrons)

Δ = Variação

c = Velocidade da luz

XRD = *X-ray diffraction* (difração de raios-X)

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO.....	19
2	OBJETIVOS.....	22
3	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MATERIAIS ESTUDADOS.....	23
3.1	Arseneto de gálio.....	23
3.2	Dióxido de estanho.....	26
3.3	Terras raras.....	27
3.4	Heterojunção GaAs/SnO₂:RE.....	30
4	DEPOSIÇÃO E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS.....	33
4.1	Preparação de filmes finos de GaAs.....	33
4.2	Preparação da suspensão coloidal e processo sol-gel.....	34
4.3	Deposição de filmes finos de SnO₂:Eu³⁺.....	35
4.4	Xerogéis.....	37
4.5	Preparação da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu.....	38
4.6	Contatos elétricos.....	39
5	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	41
5.1	Caracterização estrutural e morfológica.....	41
5.1.1	Difração de raios-X.....	41
5.2	Caracterização microestrutural.....	42
5.3	Caracterização óptica.....	44
5.3.1	Absorção óptica.....	44
5.3.2	Luminescência.....	46
5.4	Caracterização elétrica.....	47
6	RESULTADOS.....	51
6.1	Propriedades estruturais.....	51
6.1.1	Filmes finos de GaAs.....	51
6.1.2	Filmes finos e xerogéis de SnO₂:Eu³⁺.....	53
6.1.3	Heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu.....	56
6.2	Morfologia.....	61
6.3	Propriedades ópticas.....	69
6.3.1	Filmes finos de GaAs.....	69
6.3.2	Filmes finos e xerogéis de SnO₂:Eu³⁺.....	72
6.3.3	Heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu.....	77
6.4	Propriedades elétricas.....	88
6.4.1	Filmes finos de GaAs.....	88
6.4.2	Heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu.....	90
7	CONCLUSÕES.....	99
8	PERSPECTIVAS.....	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	117
APÊNDICE A.....	119

1 APRESENTAÇÃO

O desenvolvimento tecnológico levou à geração de inúmeros dispositivos empregados em equipamentos que são usados comumente no cotidiano de qualquer pessoa. Isso inclui desde computadores, televisores, até painéis de aquecedores solares. Isso torna a população cada vez mais dependente da tecnologia. Para acompanhar o desenvolvimento dos equipamentos é necessário que novos dispositivos sejam lançados ou inventados, já que os que existem ficam rapidamente ultrapassados, ficando obsoletos, dada à rapidez do desenvolvimento tecnológico, ou ainda faltando alguma utilidade ou apresentando algum defeito. Assim novos materiais devem ser desenvolvidos almejando o custo-benefício dos dispositivos. Os materiais semicondutores têm sido vastamente estudados, devido ao seu potencial tecnológico e a diversidade de suas aplicações tecnológicas.

O arseneto de gálio (GaAs) é um dos semicondutores mais importantes da indústria microeletrônica, já que pode ser usado em aplicações que exigem a interação da luz com eletricidade (SZE; NG, 2007). Os filmes finos de GaAs têm um grande número de aplicações, tais como heteroestruturas (LODHA; JANES, 2006), células solares (BELGHACHI; HELMAOUI, 2006), diodos emissores de luz (ZHAO et al., 2014) e *lasers* (YOO et al., 1997), devido a sua alta mobilidade eletrônica quando comparado ao silício (valores típicos de 8000 e 1450 cm²/Vs em 300K, respectivamente (SZE; NG, 2007)), e transição direta do *bandgap* (LIU; KUECH, 2005). Na busca por um material de alta mobilidade, o grafeno natural seria um material que possui altíssima mobilidade eletrônica (> 100000 cm²/Vs em 300K) (CASTRO NETO; NOVOSELOV, 2011), porém, há a dificuldade de se fazer filmes desses materiais com as técnicas empregadas neste trabalho e combinar com o SnO₂, sendo utilizado então o GaAs.

Por outro lado, há atualmente um grande interesse em semicondutores óxidos e suas heterojunções, por causa de suas potenciais aplicações em dispositivos spintrônicos, fotocatalise, diodos emissores de luz, e células solares (CHOU et al., 2008; ÖZGÜR et al., 2005). O dióxido de estanho (SnO₂) é um dos semicondutores óxidos mais usados, sendo um material básico para fabricação de dispositivos sensores de gás (ADAMOWICZ et al., 2008; BARSAN; SCHWEIZER-BARBERICH; GÖPEL, 1999; BARSAN; WEIMAR, 2001). Filmes finos de SnO₂ dopados têm sido usados como eletrodos transparentes em muitos sistemas optoeletrônicos (MINAMI, 2000; WHITE et al., 2009). O mecanismo responsável pela condutividade elétrica tipo-n de SnO₂ ainda não é completamente conhecido (WATANABE et

al., 2014), porém as hipóteses mais aceitas são de que durante o seu processamento são introduzidos tanto vacâncias de oxigênio, como átomos de estanho intersticiais, que atuam como doadores, liberando elétrons para a banda de condução (XU et al., 2012). Esse semiconductor apresenta uma banda proibida larga (*bandgap* com valor entre 3,6 e 4,0eV (TERRIER et al., 1997)), além de excelentes propriedades ópticas (WANG et al., 2005), como a alta refletividade na região do infravermelho e transparência no espectro visível.

O interesse nos íons terras-raras (RE) vem aumentando consideravelmente, tendo em vista as suas emissões radiativas em um grande intervalo de comprimento de onda, que permitem diversos tipos de aplicações como em iluminação, *displays*, telecomunicações, sensores analíticos, tintas de segurança, etiquetas anti-falsificação e imagens biomédicas (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010). Suas propriedades físicas dependem principalmente de onde o terra-rara é incorporado dentro da rede cristalina (MRÁZEK et al., 2014). A incorporação de íons terras raras em semicondutores proporciona a criação de dispositivos eletroluminescentes.

Neste trabalho foram produzidos filmes e xerogéis de SnO₂ dopado com o íon terra-rara Eu³⁺ (európio), utilizando o processo sol-gel-*dip-coating*. Os filmes finos de GaAs foram depositados pela técnica de evaporação resistiva. O Eu³⁺ tem várias transições em um intervalo razoável do espectro eletromagnético, que normalmente ocorrem entre 570-720nm (BRITO et al., 1997). Heteroestruturas de semicondutores com composição modulada e/ou dopagem permite a passivação de interfaces e geração de dispositivos com funções diversas (LAUHON et al., 2002). Neste trabalho, filmes finos da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu também foram feitos, com o intuito de combinar a incorporação do Eu³⁺ na matriz de um semiconductor óxido, onde possui característica eficiente de emissão, com um semiconductor de elevada mobilidade eletrônica.

De modo geral, foi investigado o comportamento da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, assim como o comportamento desses materiais isoladamente. Serão apresentados o processamento das amostras, as técnicas e parâmetros das caracterizações realizadas, os principais resultados obtidos e as conclusões obtidas desses resultados. A seção 2 traz os objetivos do trabalho. A seção 3 apresenta as considerações gerais sobre os materiais utilizados, GaAs, SnO₂, íon Eu³⁺ e a formação da heterojunção GaAs/SnO₂:Eu³⁺. A seção 4 traz o processamento das amostras, descrevendo a deposição de filmes finos de GaAs e SnO₂:2%Eu, xerogéis de SnO₂:Eu³⁺ e a produção da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu. A seção 5 apresenta algumas considerações teóricas e experimentais das técnicas de caracterização utilizadas, sendo apresentadas as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura,

espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, difração de elétrons retro-espalhados, absorção óptica e fotoluminescência. A caracterização elétrica consistiu principalmente de medidas de corrente elétrica em função da tensão para diferentes temperaturas ($I \times V \times T$), e da resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$). Os principais resultados obtidos e a discussão advinda deles são apresentados na seção 6. Na seção 7 serão apresentadas as conclusões obtidas sobre a pesquisa desenvolvida, e a seção 8 apresenta as perspectivas trazidas com este trabalho. Medidas iniciais de decaimento da corrente fotoexcitada nas heterojunções também são apresentadas (APÊNDICE A).

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais envolvem a deposição de filmes finos de SnO_2 dopados com Eu^{3+} pelo processo sol-gel, e de GaAs via evaporação resistiva, além da deposição da heterojunção, ou seja, deposição de filmes finos de SnO_2 dopados com Eu sobre filmes finos de GaAs. Envolvem também a investigação das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas desses filmes, tanto no escuro, como sob incidência de luz monocromática.

A investigação aprofundada das propriedades foto e eletroluminescentes, e de transporte elétrico da heterojunção GaAs/ SnO_2 :2%Eu possibilita a combinação da dopagem de SnO_2 , com outro semiconductor, o qual apresenta alta mobilidade eletrônica, depositado por uma técnica relativamente simples, que é a evaporação resistiva. Além da proposta tecnológica, acreditamos que a ideia tenha grande interesse acadêmico, pois além das características de foto e eletroluminescência, temos também a possível geração de um gás bidimensional de elétrons na interface GaAs/ SnO_2 :2%Eu, o que pode levar a uma estrutura de altíssima mobilidade. Assim, podemos resumir o objetivo principal do trabalho como o de desenvolvimento do conhecimento científico e tecnológico, com a contribuição para a confecção de dispositivos eletroluminescentes. Acreditamos que a grande relevância dos resultados obtidos, é a obtenção da luminescência de amostras na forma de filmes finos de SnO_2 , que é um formato mais conveniente para produzir dispositivos que emitem luz. Essa luminescência foi possibilitada pela combinação na forma de heterojunção com GaAs.

3 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MATERIAIS ESTUDADOS

Nesta seção são apresentados aspectos fundamentais sobre a matriz GaAs, como também da matriz SnO₂ e sua dopagem com o terra-rara Eu³⁺. Além disso, é mostrado o que se espera quando essas duas matrizes são colocadas em contato formando uma heterojunção. Os principais aspectos para a produção de filmes finos utilizando essas matrizes também são apresentados, além de suas aplicações tecnológicas.

3.1 Arseneto de gálio

Arseneto de gálio (GaAs) é um semicondutor composto III-V (ADACHI, 1985) e tem estrutura cúbica cristalina do tipo blenda de zinco (*zincblende*) (Figura 1), sendo um dos mais importantes semicondutores na indústria microeletrônica. A estrutura blenda de zinco pode ser pensada como uma rede cfc (cúbica de face centrada) de Ga, com outra rede cfc de As localizada $\sqrt{3}/4$ da constante de rede na direção [111]. Tal descrição é equivalente a uma rede cfc sozinha com dois átomos na base. As ligações Ga-As formadas têm predominantemente um caráter covalente, mas também uma parte iônica já que a eletronegatividade é menor para o metal Ga que para o não-metal As (WASTLBAUER; BLAND, 2005), 1,81 e 2,18 respectivamente. A estrutura recebe esse nome, pois é a estrutura do sulfeto de zinco (valência 2 e valência 6), o qual possui propriedades entre os de isolantes e semicondutores (HARRISON, 1980).

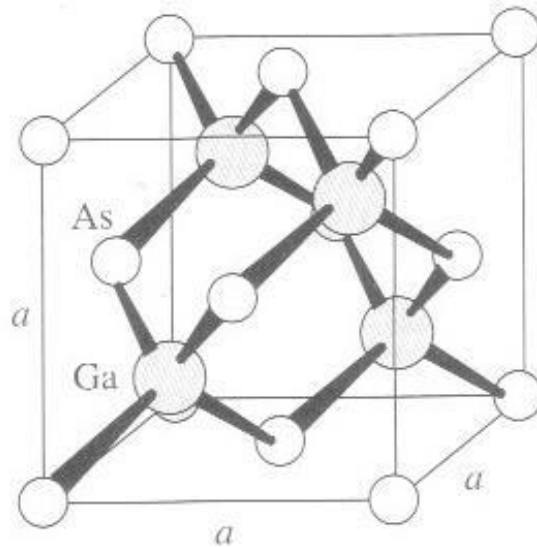


Figura 1: Estrutura cristalina blenda de zinco (*zincblende*) de GaAs.

Os compostos semicondutores III-V têm sido usados na optoeletrônica e eletrônica de alta velocidade devido ao seu *gap* direto, conforme esquematizado na Figura 2, pois a transição da banda de valência para a banda de condução não requer uma mudança no momento do cristal, ou seja, não há participação de fônons, sendo os elétrons excitados para o ponto Γ da banda de condução, de alta mobilidade eletrônica (LIU; KUECH, 2005). O *bandgap* de GaAs é da ordem de 1,42eV (SZE; NG, 2007). Filmes finos de GaAs são utilizados em várias aplicações como: dispositivos fotovoltaicos, heteroestruturas (LODHA; JANES, 2006), *lasers* semicondutores, células solares (BELGHACHI; HELMAOUI, 2006), diodos emissores de luz (*LEDs*), supercomputadores e sistemas de comunicação (SAAD; VELICHKO, 2011). A deposição de GaAs pode ser feita através das técnicas de evaporação *flash* (CAMPOMANES; UGUCIONE; SILVA, 2002), *rf magnetron sputtering* e epitaxia por feixe molecular (SEMENZATO, 2002; YANG et al., 2011), além da evaporação resistiva, técnica utilizada neste trabalho.

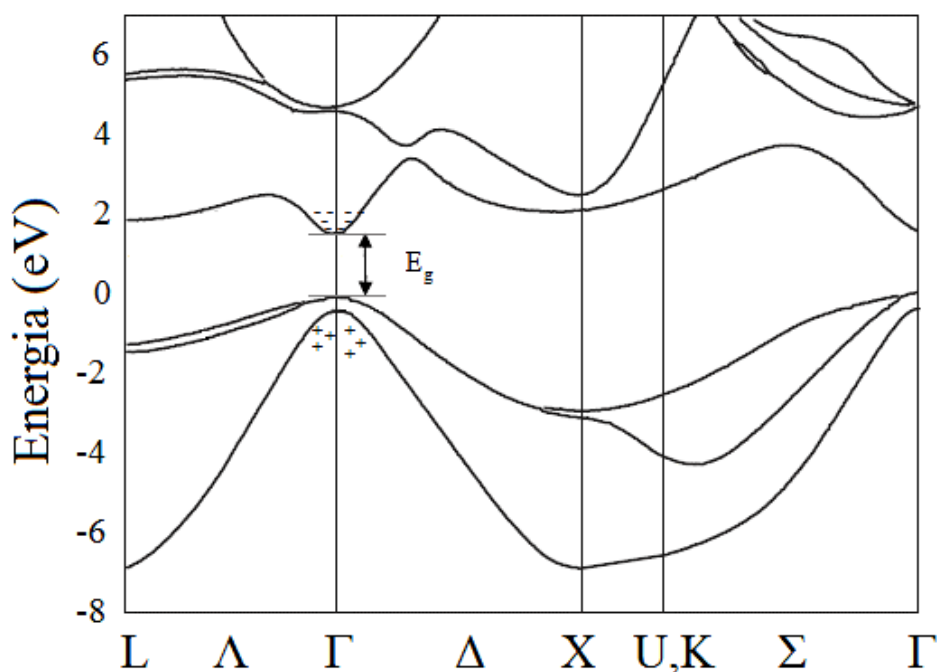


Figura 2: Estrutura de bandas de GaAs (adaptado de SKIERBISZEWSKI, 2002).

Neste trabalho as amostras de GaAs foram preparadas por evaporação resistiva, uma técnica que começou a ser usada com este propósito no final da década de 90 (Projetos de Iniciação Científica), e início de 2000 (CASTRO et al., 2004a; CASTRO et al., 2004b). As amostras produzidas pela técnica de evaporação resistiva têm características fundamentalmente amorfas antes do tratamento térmico final. O estudo do processo de cristalização de semicondutores amorfos é interessante não apenas para investigar sistemas desordenados, mas também como um ponto de vista tecnológico (MEIER et al., 1994). GaAs amorfo (a-GaAs) tem sido usado em *lasers* (YOO et al., 1997), como material hospedeiro para dopagem de Er (ZANATTA, 1999), e para elaborar heterojunções, como a-GaAs/c-Si (AGUIR et al., 1995; FENNOUH et al., 1995). A investigação dos efeitos do tratamento térmico permitiu analisar as características estrutural, óptica e elétrica nos compostos amorfos III-V (GHEORGHIU et al., 1984; SILVA et al., 1995). Os defeitos nesses compostos amorfos são principalmente devido às redes descoordenadas, ligações quebradas (*dangling bonds*, por exemplo, db-As, db-Ga, etc.) e ligações erradas (i.e., Ga-Ga e As-As) (O'REILLY; ROBERTSON, 1986; FOIS et al., 1992). Um ponto interessante é a possibilidade de diminuição da densidade de defeitos pelo tratamento térmico. Estudos anteriores em a-GaAs (VON BARDELEBEN, 1985) indicaram um aumento da densidade de defeitos após o início da cristalização, já que a cristalização dessas amostras

em baixa temperatura foi relacionada com a presença de tensões internas em filmes finos evaporados.

3.2 Dióxido de estanho

Dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor tipo-n mesmo sem dopagem, devido à presença de defeitos com características doadoras, uma vez que as vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais são introduzidas durante seu processamento, os quais liberam elétrons para a banda de condução, ou seja, agem como doadores de elétrons na matriz (XU et al., 2012). Porém, o mecanismo por trás da natureza da condutividade tipo-n, ainda não é totalmente claro (WATANABE et al., 2014). Possui *bandgap* largo com valor entre 3,6 e 4,0 eV (TERRIER et al., 1997; RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). A natureza da transição (direta ou indireta) em SnO_2 é um assunto polêmico, devido à complexidade do diagrama de bandas de energia deste óxido semicondutor. Apenas medidas de absorção óptica não são capazes de determinar a natureza da transição entre as bandas do material (FLORIANO, 2008; FLORIANO et al., 2010). Filmes finos de SnO_2 tornaram-se materiais tecnologicamente importantes por possuírem alta refletividade na região do infravermelho (IR), e transparência no espectro visível acima de 90% (RAY; KARANJAY; DASGUPTA, 2008), alta condutividade elétrica (a qual depende do tipo de processamento e que pode ser alterada pelo processo de dopagem), além de boa estabilidade, química e mecânica, e uma forte interação com espécies adsorvidas (CARDOSO; LONGO; PAOLI, 2005). Sua estrutura cristalina é tetragonal, sendo que a cela unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio (BATZILL; DIEBOLD, 2005), conforme mostrado na Figura 3. Essas características são adequadas para várias aplicações, como em eletrodos transparentes (CARDOSO; LONGO; PAOLI, 2005), sensores de gás (ADAMOWICZ et al., 2008), devido a elevada sensibilidade da condutância do filme para ambos os gases oxidante e redutor, bem como a estabilidade do tratamento térmico (BARSAN; SCHWEIZER-BARBERICH; GÖPEL, 1999; BARSAN; WEIMAR, 2001), e também são utilizados como dispositivos óptico-eletrônicos. Esse material é usado também em uma variedade de dispositivos de *displays*, como os de cristal líquido, células eletrocromáticas e eletroluminescentes, e também tubos de imagem (CHOPRA; MAJOR; PANDYA, 1983; KOCEMBA; PARYJCZAK, 1996), entre outros.

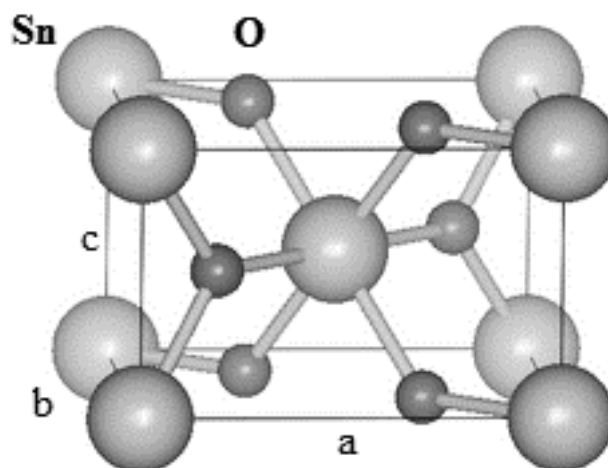


Figura 3: Esquema da cela unitária tetragonal de SnO_2 (estrutura rutilo).

A escolha da rota de síntese de filmes finos de SnO_2 é de vital importância nas propriedades do filme, principalmente se, através da rota, for possível otimizar parâmetros fundamentais, tais como transparência, condutividade, tamanho das partículas e composição do filme. Em geral, as propriedades dos filmes finos são fortemente influenciadas pela escolha do método de preparação. Uma variedade de técnicas tem sido empregada para depositar filme de dióxido de estanho. Isso inclui *sputtering* reativo (MATSUOKA et al., 1988; GUBBINS; CASEY; NEWCOMB, 2002), *spray pyrolysis* (SANTHI et al., 1980), “*paste-heat*” (KARANJAI; DASGUPTA, 1988), deposição por *laser* pulsado (*pulsed laser deposition, PLD*) (WATANABE et al., 2014), deposição por vapor químico (*CVD*) (UPADHYAY; VISHWAKARMA; PRASAD, 1989), além do processo *photo-CVD* (TAMURA et al., 2001; KOBAYASHI et al., 2001). A técnica *sol-gel-dip-coating* (*SGDC*) é um método simples e de baixo custo para a deposição de filmes finos de óxidos (DISLICH; HUSSMANN, 1981). Essa técnica tem se mostrado com alta qualidade para a deposição de filmes finos de SnO_2 (TERRIER et al., 1997).

3.3 Terras-raras

A pesquisa em materiais luminescentes contendo íons terra-rara trivalentes (RE^{3+}) tem crescido consideravelmente desde a década de 70 (RONDA; JÜSTEL; NIKOL, 1998), entre

elas a investigação sobre a incorporação de terras-raras trivalentes em semicondutores, pois apresentam transições ópticas em uma larga faixa, do ultravioleta ao infravermelho, originando emissões de interesse tecnológico, o que inclui dispositivos eletroluminescentes (PEREA-LOPEZ; GONZALEZ-ORTEGA; HIRATA, 2006). O *LED* e *laser* semicondutor pertencem à família de dispositivos luminescentes (SZE; NG, 2007). Para ser útil para aplicações, esses íons emissores de luz têm que ser incorporados em uma matriz, as quais, além dos semicondutores, podem ser vidros sol-gel (KLONKOWSKI et al., 2003), vidros de borato de chumbo e de vitrocerâmicas (VENKATRAMU; BABU; JAYASANKAR, 2006; RADA et al., 2008; RADA et al., 2009), materiais híbridos inorgânico-orgânico (JI et al., 2000; TANNER; YAN; ZHANG, 2000), polímeros (MCGEHEE et al., 1999; KURIKI; KOIKE; OKAMOTO, 2002), ou cristais líquidos (BINNEMANS; MOORS, 2002). Além disso, complexos de terra-rara têm ganhado esse interesse por causa de suas aplicações possíveis em áreas de materiais (NIU et al., 2011; PICOT et al., 2008). A luminescência de complexos de metais de terras-raras tem também alta pureza de cor e longo tempo de vida, assim uma atenção particular foi dada aos ligantes orgânicos (BINNEMANS et al., 2004), e materiais nanoestruturados dopados com íons terras-raras (CUI et al., 2008). Numerosos complexos de íons lantanídeos, em particular o Eu^{3+} , foram produzidos e a sua estrutura cristalina e propriedades luminescentes foram estudadas em detalhes (PARK et al., 2009).

A dopagem de semicondutores com íons terras-raras (RE) tem contribuído muito para inovações tecnológicas, pois significa um grande potencial para a aplicação em novos dispositivos óptico-eletrônicos. Íons trivalentes agem como aceitadores na matriz SnO_2 , levando a uma alta compensação de carga (alta resistividade), já que a matriz é naturalmente do tipo-n (MORAIS et al., 2008a). A incorporação de íons terras raras em matrizes semicondutoras proporciona a luminescência devido em geral às transições entre níveis internos $4f$ (COFFA et al., 1994). O íon Eu^{3+} possui preenchimento incompleto da camada $4f$, pois a sua configuração eletrônica é equivalente à configuração do Xe (xenônio) mais sete elétrons na camada $4f$ ($[\text{Xe}]4f^7 6s^2$), além de ter várias transições em um intervalo razoável do espectro eletromagnético, que normalmente ocorrem entre 570-720nm (BRITO et al., 1997). Os espectros de excitação e emissão consistem de bandas nítidas e estreitas, correspondentes a transições características com intensidades variando, como resultado da sensibilidade dos detalhes estruturais do ambiente do íon metálico. Assim, é de grande interesse modificar o ambiente local dos íons Eu^{3+} para melhorar suas características de absorção, e reduzir mecanismos de decaimento do estado excitado. As características de luminescência no espectro

visível (na maior parte, no vermelho) podem ser utilizadas em diversas aplicações, como em *displays*, lâmpadas fluorescentes, amplificadores ópticos, *LEDs*, dispositivos *lasers*, comunicação via fibra óptica (PISARSKI et al., 2011), além de *OLEDs* (diodos emissores de luz orgânico), sensores químicos luminescentes e eletroluminescentes (WONG et al., 2004; NAKAMURA et al., 2007), para nomear apenas alguns. A intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (permitido pelo dipolo magnético) também pode ser usada como uma transição de referência (KOIDARA et al., 2003). A Figura 4 mostra os níveis de energia do Eu^{3+} .

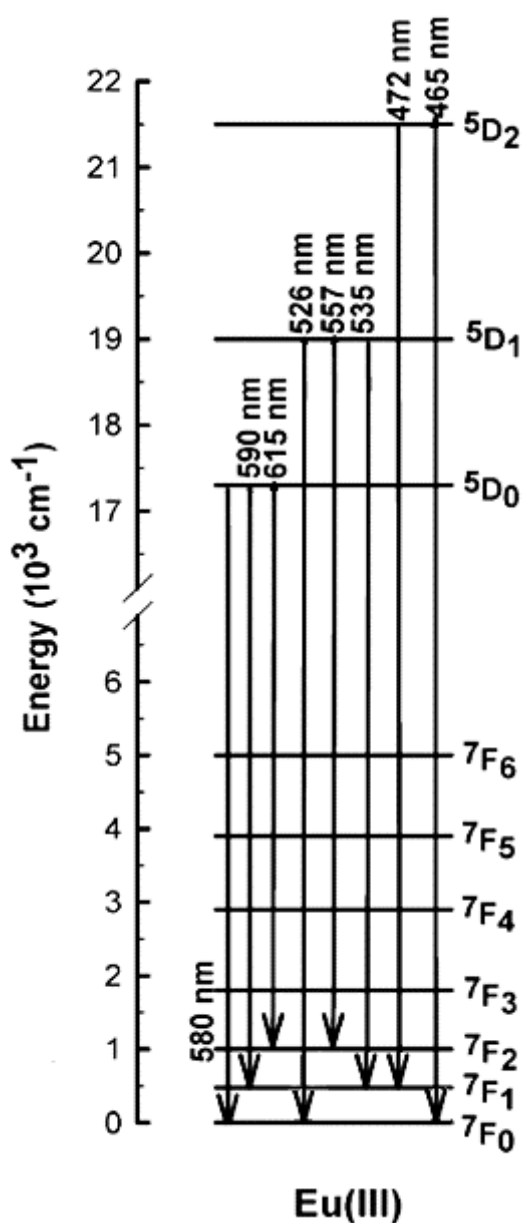


Figura 4: Diagrama para níveis de energia e transições características do íon Eu^{3+} (adaptado de MULLER, 2009).

O íon Eu^{3+} tem cinco bandas de emissão estreitas correspondentes às transições radiativas do nível $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_i$ (com $i = 0, 1, 2, 3, 4$), o que origina as emissões no vermelho. As bandas mais intensas são geralmente as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, localizadas ao redor de 590 e 615nm, respectivamente.

3.4 Heterojunção GaAs/SnO₂:RE

A formação de heterojunções usando óxidos transparentes sobre semicondutores tem chamado grande atenção recentemente. Uma fina camada de SnO₂ condutiva e transparente foi pulverizada em Si tipo-n macroporoso, que foi produzido por ataque fotoeletroquímico, de modo a formar uma junção fotovoltaica (CACHET et al., 1997). Filmes de ZnO tem sido crescido sobre substrato de GaAs, formando uma heterojunção com característica de diodo retificador, com eletroluminescência azul-violeta e infravermelha (DU et al., 2007), adequado para aplicações em telecomunicações de fibra óptica. Seleneto de gálio (GaSe), um semicondutor de *bandgap* largo, é outro material em perspectiva para o uso em dispositivos opto-eletrônicos. Heterojunções SnO₂/GaSe, com eletrodos de SnO₂ opticamente transparentes, têm sido depositadas por oxidação térmica ou por *magnetron sputtering* (CUCULESCU; EVTODIEV; CARAMAN, 2009). Dispositivos promissores para o desenvolvimento de iluminação de estado sólido foram alcançados pelo diodo emissor de luz da heteroestrutura n-ZnO/n-GaAs (TAN et al., 2010). A combinação de SnO₂ com camada de Al₂O₃ tem levado a um dispositivo simples com bom isolamento, quando quatro camadas de Al₂O₃ são crescidas em cima do filme de dióxido de estanho (MACIEL JUNIOR et al., 2011), sendo uma combinação potencial para aplicação em transistores de efeito de campo (*FET*) transparentes.

Uma heterojunção é formada entre dois componentes com funcionalidades distintas, ou seja, é a junção formada entre dois semicondutores diferentes, que com a formação da heterojunção apresentam performances únicas e melhoradas, como por exemplo, a eficiência de emissão e características ópticas, as quais são fatores cruciais para muitos dispositivos funcionais (TIAN et al., 2014). A diferença no *gap* de energia fornece outro grau de liberdade que produz muitos fenômenos interessantes (SZE; NG, 2007), pois ela pode ser usada para o confinamento de portadores, através de uma barreira de potencial. As interfaces entre um composto e outro podem afetar fortemente as propriedades ópticas e eletrônicas de interesse

nestas heterojunções. As heterojunções são importantes para o estudo de propriedades físicas fundamentais, pois permitem o fácil controle das propriedades elétricas e ópticas, devido à flexibilidade da estrutura de bandas (SINGH, 1993). Um diagrama de bandas de energia esquemático da heterojunção GaAs/SnO₂ é mostrado na Figura 5. Quando a heterojunção é formada, pode haver a transferência de cargas, assim, é produzida uma região na qual a concentração de elétrons na interface é elevada.

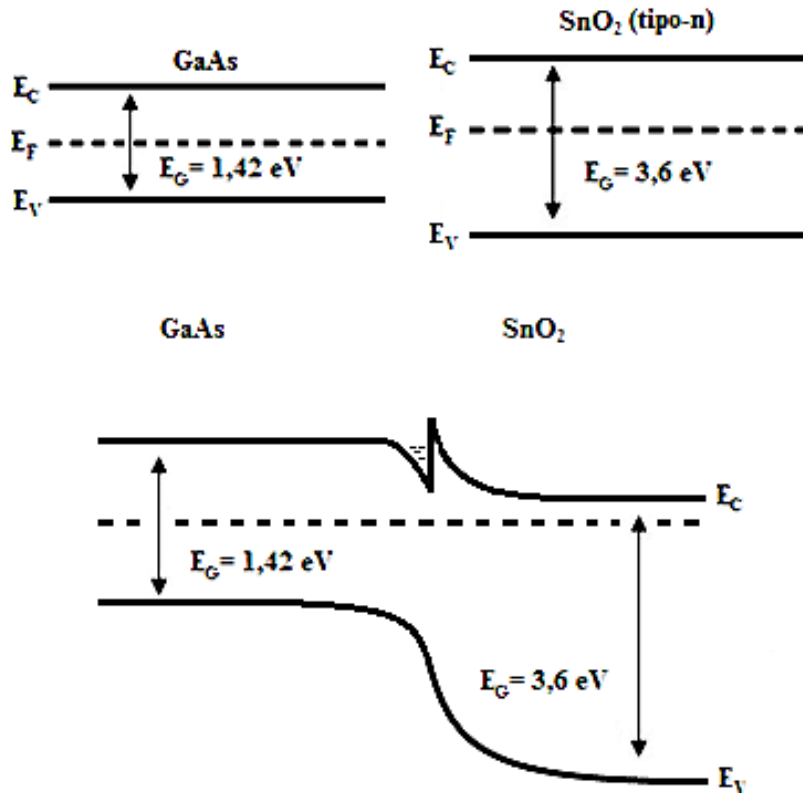


Figura 5: Diagramas de banda de energia para GaAs e SnO₂, e formação da heterojunção GaAs/SnO₂.

A junção de GaAs e SnO₂, como visto na Figura 5, gera uma descontinuidade nas bandas de condução (E_C) e de valência (E_V), como consequência da diferença de afinidade eletrônica entre os dois materiais. Assim, portadores de carga migram de um semiconductor para outro até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, igualdade no nível de Fermi dos dois lados (WANG; LEGGE, 1978). Isso também se deve ao fato dos materiais possuírem *gaps* diferentes de energia. Quando as bandas são colocadas em contato aparece uma descontinuidade na banda de condução. Isso provoca uma transferência de carga, o que produz uma região com elevada

concentração de elétrons na interface. A separação espacial entre os átomos doadores e os elétrons de condução dá origem a um campo elétrico não uniforme, como também a um poço quântico com a presença de um gás de portadores com alta mobilidade (*two dimensional electron gas, 2DEG*), ou seja, um canal bidimensional (DINGLE et al., 1978).

Os portadores de carga nas vizinhanças de junções semicondutoras apresentam um caráter dinamicamente bidimensional (ANDO; FOWLER; STERN, 1982), porque os elétrons podem apresentar níveis de energia quantizados em uma das dimensões espaciais. Os elétrons responsáveis pela condução são fornecidos pela camada de SnO₂. São estes elétrons que devem se alojar no lado do GaAs da heterojunção, o que produz o encurvamento no diagrama de bandas de energia. Isto confere grande mobilidade ao gás eletrônico bidimensional, já que os portadores confinados ao canal *2DEG* e as impurezas doadoras não se encontram na mesma região do espaço.

As heterojunções têm sido usadas amplamente para fabricar dispositivos ópticos e elétricos devido à alta injeção de portadores causada pela diferença do *bandgap* (DONG et al., 2011). Os semicondutores óxidos, como SnO₂, envolvidos em dispositivos de heterojunção na forma de filmes finos, têm propriedades únicas de boa condutividade elétrica e alta transparência óptica, propriedades desejáveis, por exemplo, para alta eficiência em células solares. Esses semicondutores óxidos não são apenas parte da heterojunção, funcionam também como um revestimento antirreflexo (WANG; LEGGE, 1978). GaAs é um candidato potencial para a fabricação de dispositivos micro e opto-eletrônicos, sendo que GaAs amorfo, que é o caso do material produzido pela técnica usada aqui antes do tratamento térmico final, já foi estudado em outras heterojunções, como por exemplo na heterojunção a-GaAs/c-Si (AGUIR et al., 1995; EL HADADI et al., 2005), apresentando características retificadoras, ou seja, o comportamento de um diodo p-n, pois a partir de medidas de capacitância-voltagem, um diagrama de banda de energia foi proposto em que a descontinuidade principal ocorre na banda de valência. Já as medidas de corrente-voltagem sugerem que a corrente direta nestas junções envolve o tunelamento, e os resultados mostram que a corrente direta pode ser explicada por um modelo de captura-emissão via multinelamento, em que o processo de emissão de elétrons domina o mecanismo de transporte de portadores.

No caso da heterojunção investigada neste trabalho o canal *2DEG* não foi identificado devido à possibilidade de que as interfaces não são bem delineadas. Isso está em bom acordo com a existência de regiões concentradas de Eu³⁺ na superfície da heteroestrutura, as quais parecem partículas mais externas às superfícies (regiões que se assemelham a bolas (seção 6.2)).

4 DEPOSIÇÃO E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

Nesta seção é apresentado o processamento das amostras, como também as técnicas utilizadas para a deposição das mesmas. É descrita a deposição dos filmes finos de GaAs, a produção dos filmes finos e xerogéis de SnO₂ dopado com Eu, e a evaporação dos contatos elétricos nos filmes, como também a produção da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu.

4.1 Preparação de filmes finos de GaAs

Primeiramente os substratos de vidro soda-lime para a deposição dos filmes finos foram limpos. Para isso foram colocados em uma solução detergente 10% vol./vol. (EXTRAM MA 02 NEUTRO da MERCK) e mantidos por um período de no mínimo 24 horas. Os substratos foram lavados em água corrente por cerca de 5 minutos, em seguida foram limpos com detergente e, novamente lavados com água corrente. Foram então, lavados com água destilada, sendo os substratos secos com um soprador serigráfico da STEINEL modelo HL500, estando assim, prontos para a deposição. A limpeza é uma parte importante do processo, pois remove as impurezas dos substratos, permitindo uma deposição homogênea.

Os filmes finos de GaAs foram feitos através da técnica de evaporação resistiva, utilizando a evaporadora BOC Edwards AUTO 500. Pedacos triturados de GaAs foram colocados em um cadinho de tungstênio (W), em uma câmara de baixa pressão, sendo que no início do processo de evaporação a pressão é da ordem de 10⁻⁵ mbar. Esta técnica consiste na passagem de corrente elétrica pelo cadinho com magnitude controlada. Com o aumento da corrente há o aumento da temperatura do cadinho, fazendo com que o GaAs seja evaporado, sendo depositado nos substratos de vidro soda-lime colocados na parte de cima da evaporadora. A evaporadora possui um sistema de rotação das amostras, garantindo que todos os substratos recebam quantidades iguais de material, fazendo com que os filmes tenham espessuras muito próximas. A Figura 6 mostra um diagrama esquemático da evaporadora. Em seguida os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em um forno EDGCON 3P em atmosfera ambiente. Três séries de amostras de GaAs diferentes foram utilizadas neste trabalho, sendo: GaAs 1, com espessura de 332nm, onde as amostras foram submetidas a tratamento térmico de 150°C/30min,

GaAs 2 com tratamento térmico de 120°C/30min e espessura de 225nm, e GaAs 3 com tratamento térmico de 150°C/30min e espessura de 282nm. As espessuras foram medidas através do sensor de espessura da própria evaporadora. Esse sensor mede a taxa de deposição, avaliando a espessura do filme depositado através de um oscilador de quartzo cristalino, que possui frequência de oscilação determinada pela massa de material depositado em sua superfície.

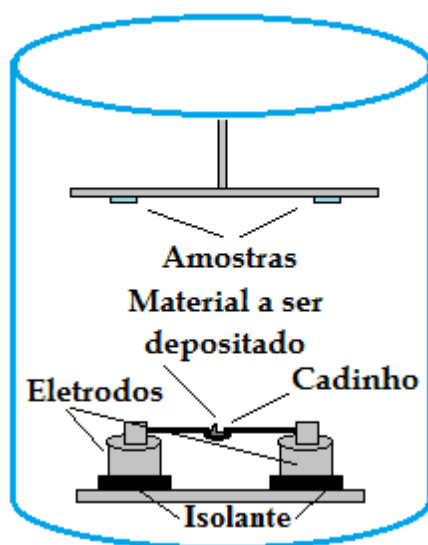


Figura 6: Esquema simplificado da evaporadora.

4.2 Preparação da suspensão coloidal e processo sol-gel

Para se obter a solução de SnO_2 dopado com Eu, partiu-se da dissolução de Eu_2O_3 em HCl. Adicionou-se a quantidade de 2% em mol a uma solução aquosa 0,25 molar de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e adição de 4% em mol a uma solução aquosa 0,50 molar de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Em seguida foi adicionado NH_4OH (concentrado) até elevar o pH a 11, para ambos os casos, sob agitação por meio de uma barra magnética. A suspensão foi colocada em membranas semipermeáveis (saquinhos de diálise), sendo submetida à diálise com água deionizada por aproximadamente 10 dias, para eliminação de íons de Cl^- e NH_4^+ . Ao final do processo, a solução de SnO_2 :2%Eu apresentou uma coloração semitransparente, estando pronta para a produção dos filmes finos via molhamento (*dip-coating*). A solução SnO_2 :4%Eu passou pelo

processo de diálise, porém esse processo não foi satisfatório, já que os saquinhos de diálise não encheram como era de se esperar. Uma solução mais espessa e totalmente turva se alojou no fundo do saquinho. O processo de diálise foi encerrado, sendo que essa parte mais esbranquiçada foi separada do resto da solução e deixada secar em ar, em condições normais de pressão e temperatura, por um tempo de aproximadamente três semanas, obtendo-se no final pequenos cristais secos de $\text{SnO}_2:4\%\text{Eu}$. Em seguida eles foram triturados originando um pó, que também foi utilizado neste trabalho.

4.3 Deposição de filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$

A limpeza dos substratos utilizados para a deposição de SnO_2 dopado com Eu foi realizada do mesmo modo como descrito na seção anterior, tanto substratos de vidro soda-lime como substrato de quartzo. A suspensão coloidal de SnO_2 dopada com o íon terra-rara Eu^{3+} ($\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$) foi depositada sobre substratos de vidro soda-lime e de quartzo, para utilização nas medidas de difração de raios-X e fotoluminescência. A deposição ocorreu a uma velocidade de imersão/emersão de 10 cm/min com o auxílio do controlador MQCTL200-MP acoplado a um deslocador programável MQBS1/3020 da Microquímica, sendo realizada em ar (temperatura ambiente), com as amostras sendo gelatinizadas em ar por 20 minutos e calcinadas por 10 minutos em um forno EDGCON 3P. Este procedimento foi repetido para se obter 10 deposições. Para essas amostras de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$, o tratamento térmico final foi 500°C por 1 hora (substrato de vidro soda-lime), e de 1000°C por 1 hora para amostra depositada sobre substrato de quartzo. A Figura 7 mostra o esquema utilizado para a deposição dos filmes finos por *dip-coating*.



Figura 7: Fluxograma do esquema utilizado para a deposição dos filmes finos por *dip-coating*.

A técnica *dip-coating* é caracterizada pela imersão e emersão de um substrato com uma velocidade controlada em uma suspensão coloidal. Existe um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem na proporção que a suspensão é arrastada com o substrato, levando à formação de uma camada gel. As etapas do processo *dip-coating* são divididas em cinco: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. As etapas de imersão e emersão ocorrem em sequência, enquanto que as outras três ocorrem simultaneamente. A Figura 8 mostra estas etapas. Algumas desvantagens são encontradas na técnica *dip-coating*, tais como a formação de filmes porosos, o que diminui sua condutividade elétrica, entretanto, essa técnica permite fácil

controle da espessura dos filmes devido ao seu simples manuseio (BRINKER; SCHERER, 1990).

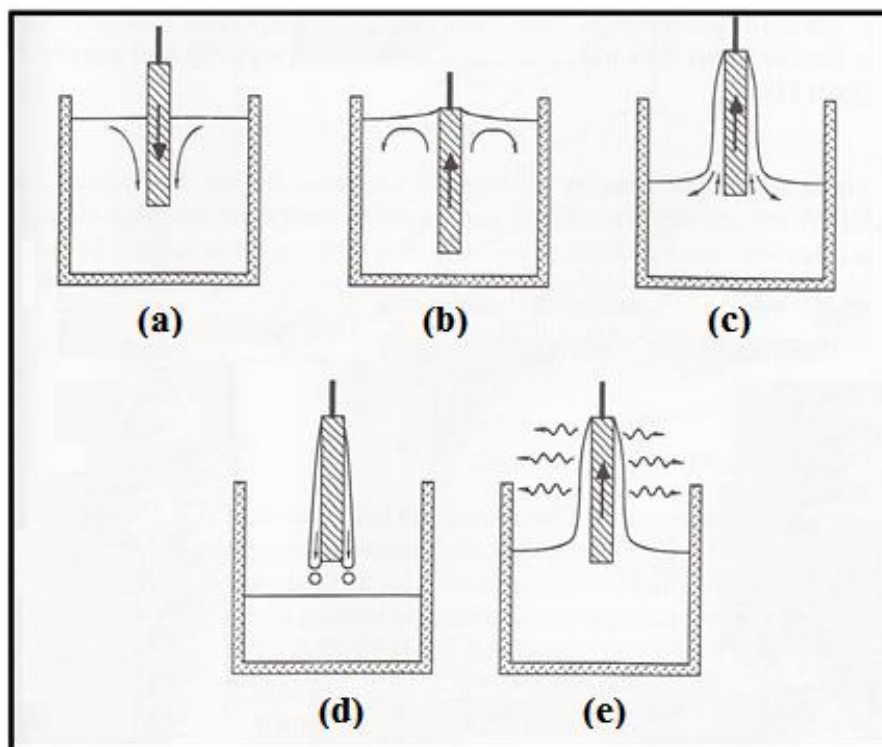


Figura 8: Etapas da técnica *dip-coating*: as etapas de imersão e emersão ocorrem em sequência, enquanto que a deposição, drenagem e evaporação ocorrem simultaneamente (figura adaptada de BRINKER; SCHERER, 1990).

4.4 Xerogéis

Em um béquer foi colocado cerca de 50 ml da suspensão coloidal de $\text{SnO}_2\text{:2\%Eu}$, sendo aquecida em um aquecedor magnético sem agitação a 90°C , para que o solvente evaporasse. A solução foi aquecida até formar um pó, processo que levou cerca de 4 horas. Em seguida um tratamento térmico de 1000°C por 1 hora foi realizado no xerogel (pó) resultante. O modo de produção do xerogel de $\text{SnO}_2\text{:4\%Eu}$ já foi descrito anteriormente (seção 4.2).

Os xerogéis de $\text{SnO}_2\text{:2\%Eu}$ e de $\text{SnO}_2\text{:4\%Eu}$ foram utilizados para fazer pastilhas, as quais foram preparadas para medidas de fotoluminescência. Para isso, cerca de 500mg de cada

xerogel foi colocado em um pastilhador, sendo prensados a uma pressão de 5000kgf/cm² por três minutos, obtendo-se assim duas pastilhas que sofreram novo tratamento térmico de 1000°C por 20 minutos para maior adesão entre os grãos, e para eliminação de impurezas.

4.5 Preparação da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu

A suspensão coloidal de SnO₂ dopada com o íon terra-rara Eu³⁺ (SnO₂:2%Eu) também foi depositada sobre pedaços das amostras de GaAs 1, 2 e 3, para confecção da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, as quais foram submetidas a medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, difração de elétrons retro-espalhados, absorbância e fotoluminescência, além da caracterização elétrica. A metodologia utilizada para a deposição foi a mesma apresentada na seção 4.3 para filmes finos de SnO₂:2%Eu. A temperatura de calcinação para as heterojunções, no entanto, foi diferente, 200°C, com os seguintes tratamentos térmicos finais: 300, 400, 450 e 500°C todos por 1 hora (deposição sobre o filme GaAs 1), 400°C por 1 hora (amostra de GaAs 2), e 200°C por 1 hora e 400°C por 20 minutos (sobre o filme GaAs 3). A Figura 9 mostra o diagrama esquemático da heterojunção formada.

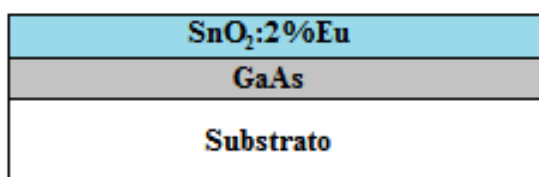


Figura 9: Diagrama esquemático da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu.

De modo a facilitar a leitura do texto, foi montada a Tabela 1, que apresenta um resumo de todas as amostras de filmes produzidas neste trabalho, juntamente com a designação que elas receberão no texto a partir daqui.

Tabela 1: Resumo das amostras de filmes produzidas no trabalho.

Amostra	Composição	Características
GaAs 1	GaAs	Espessura: 332nm Tratamento térmico final: 150°C/30min
GaAs 2	GaAs	Espessura: 225nm Tratamento térmico final: 120°C/30min
GaAs 3	GaAs	Espessura: 282nm Tratamento térmico final: 150°C/30min
SnO2 FF 1	SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 500°C/1h Substrato de vidro soda-lime
SnO2 FF 2	SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 1000°C/1h Substrato de quartzo
PAST 1	SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 1000°C/20min
PAST 2	SnO ₂ :4%Eu	Tratamento térmico final: 1000°C/20min
HET 1 (A, B, C, D)	GaAs1/SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 300 (A), 400 (B), 450 (C) e 500°C (D), todos por 1h
HET 2	GaAs2/SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 400°C/1h
HET 3 (A, B)	GaAs3/SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 200°C/1h (A) e 400°C/20min (B)

4.6 Contatos elétricos

A deposição de contatos elétricos também foi feita através da técnica de evaporação resistiva, descrita na seção 4.1, utilizando: índio (In) para a amostra GaAs 2 e para a HET 2, com espessuras da camada metálica de 202 e 352nm, respectivamente, e alumínio (Al) para a HET 3A e B, com a espessura de 330nm. Para isso usou-se uma máscara de sombra, feita do negativo de um filme fotográfico, sendo tanto a largura dos contatos, como a distância entre eles, de 5mm. A máscara foi colocada sobre o filme fino, e este fixado na evaporadora. In ou Al metálico foi colocado no cadinho e evaporado pelo mesmo método usado para fazer os filmes finos de GaAs. A espessura do contato foi obtida pelo sensor de espessura da própria evaporadora. O tratamento térmico realizado após a evaporação dos contatos foi de 120°C por

30 minutos para a amostra GaAs 2, e de 150°C por 30 minutos para as demais amostras, em que a velocidade do aumento da temperatura do forno foi de 2°C/min. A Figura 10 mostra a máscara de sombra utilizada, juntamente com o diagrama esquematizando a deposição do contato elétrico.

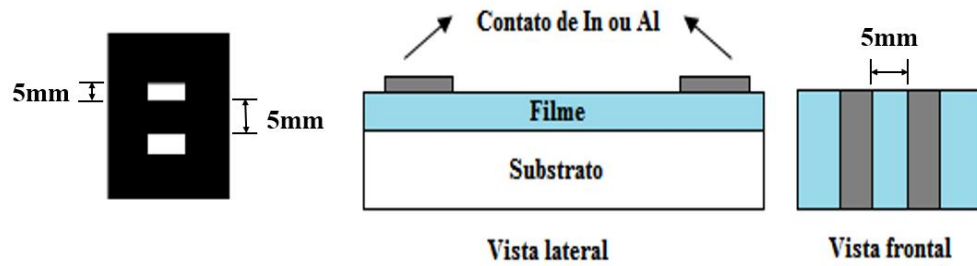


Figura 10: Máscara de sombra utilizada para deposição do contato elétrico, e diagrama do filme com contato elétrico, vista lateral e frontal.

5 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta seção são descritos os parâmetros e as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras, ou seja, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de elétrons retro-espalhados (EBSD), absorção óptica e fotoluminescência (PL). São apresentados também os princípios da caracterização elétrica.

5.1 Caracterização estrutural e morfológica

5.1.1 Difração de raios-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda estão compreendidos na faixa de 0,5 a 2,5Å (CULLITY; STOCK, 2001), sendo produzidas quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerado por uma diferença de potencial, é freado ao atingir um alvo. Essa desaceleração de elétrons pelo material do alvo causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética (EISBERG; RESNICK, 1979), possuindo picos específicos dependendo do material do alvo. No nosso caso, o alvo é de cobre, com emissões K_{α} e K_{β} bem definidas. Quando se seleciona uma dessas emissões, como por exemplo, K_{α} , e se incide em um material, onde os átomos se encontram regularmente espaçados em um retículo cristalino, essa radiação incidente tem comprimento de onda λ bem definido, e que possui a ordem do espaçamento dos átomos. Isso gera o fenômeno de difração, para o qual ocorre interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. A interferência construtiva apenas ocorre se a distância percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . Como essa interferência construtiva ocorre para ângulos bem definidos para cada material, o difratograma de raios-X permite a identificação do material irradiado.

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC equipado com uma fonte de radiação de Cu (K_{α} = 1,5405Å), e um

filtro de Ni para atenuação da radiação referente à linha K_{β} . As medidas nas amostras de filmes finos foram feitas usando o método do ângulo rasante com incidência em ângulo de $1,5^{\circ}$, onde, o próprio substrato contendo o filme foi colocado no suporte do equipamento. Os filmes finos analisados por esta técnica foram: GaAs 1, SnO₂ FF 1 e 2, HET 1 (A, B, C, D) e HET 3 (A, B). Quanto às medidas feitas em amostras de pó de SnO₂ dopado com 2 e 4% de Eu, foram feitas usando o método do pó. O intervalo para todas as medidas realizadas foi de 20° a 80° com uma velocidade de varredura de $1^{\circ}/\text{min}$ e um passo de $0,02^{\circ}$, sendo usados 40kV e 20mA.

Através das medidas de DRX é possível determinar o tamanho médio dos cristalitos (t) de um material. Ele é estimado utilizando a equação de Scherrer (CULLITY; STOCK, 2001), equação 1:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde:

k = constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas, sendo utilizado o valor de 0,9, pois foi considerado que o cristalito possui formato esférico;

β = alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos);

θ = ângulo de incidência dos raios.

5.2 Caracterização microestrutural

Uma ferramenta de investigação extremamente útil é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A superfície de uma amostra, mantida sob condições de vácuo, a ser examinada, é rastreada com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido é coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem representa as características da superfície da amostra. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida da amostra e a área da tela do tubo. A resolução depende do sinal utilizado. Para realização das imagens, as amostras foram fixadas em um porta-amostra (*stub*) (Figura 11) com tinta de prata condutora. Após a secagem da tinta de prata, foi realizada a metalização da amostra através da evaporação de ouro. As medidas foram realizadas nos aparelhos de

microscopia eletrônica de varredura: modelo LS15 da Carl Zeiss (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – Faculdade de Ciências, Bauru), e modelo Quanta 200 da FEI (Centro de Microscopia Eletrônica – Instituto de Biociências, Botucatu; medida realizada pela Prof.^a Dr.^a Margarida Juri Saeki).



Figura 11: Porta-amostra (*stub*) utilizado para medidas de microscopia eletrônica de varredura.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) pode ser pensada como uma espécie de mapeamento, ou seja, permite a identificação da composição da amostra de forma qualitativa, em pontos específicos da micrografia do MEV. Esta técnica é baseada no acoplamento de um dispositivo ao microscópio eletrônico de varredura, que detecta os raios-X característicos dos elementos da amostra, os quais são emitidos após interação do feixe de elétrons do MEV com o material (OHRING, 1992). O feixe eletrônico é energético o suficiente para ionizar camadas profundas dos átomos, através de uma varredura volumétrica, e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retro-espalhados utilizados na formação da imagem. A análise dos picos obtidos no espectro pode determinar os elementos presentes na amostra.

Elétrons retro-espalhados são elétrons de alta energia que são elasticamente espalhados, e essencialmente possuem a mesma energia dos elétrons incidentes, sendo que a probabilidade de retro-espalhamento aumenta com o número atômico do material da amostra (OHRING,

1992). A técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD, *Electron Backscatter Diffraction*) permite a análise cristalográfica de um material. A superfície da amostra é posicionada em um ângulo de 70 a 80° em relação ao feixe de elétrons, de modo a diminuir o percurso dos elétrons retro-espalhados e também diminuir a fração de elétrons absorvidos (PINTO; LOPES, 2003).

Nas amostras SnO₂ FF 1, HET 3A e B foram realizadas as medidas de MEV, sendo que para as duas primeiras amostras também foi feito o EBSD, e para a terceira amostra foi feito o EDX.

5.3 Caracterização óptica

5.3.1 Absorção óptica

Quando a luz interage com os elétrons ou com a rede cristalina de um material, parte desta radiação pode ser absorvida, outra pode ser transmitida e ainda uma terceira parte pode ser refletida (YU; CARDONA, 2001). A Figura 12 mostra um diagrama ilustrando essa interação da luz com um material hipotético.

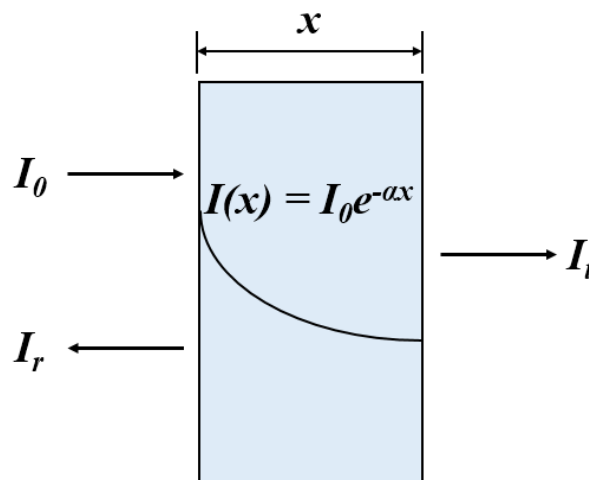


Figura 12: Interação da luz com um material hipotético.

Através da Figura 12 verifica-se que a intensidade do feixe incidente (I_0) diminui ao atravessar o material, sendo que uma parte do feixe é refletida (I_r), parte é absorvida e outra é transmitida (I_t). Ao entrar no material a perda da intensidade do feixe é $I(x)$ sendo relacionada à espessura do material (x).

Foram realizadas medidas de densidade óptica (absorbância) e transmitância óptica nas amostras GaAs 2 e 3, SnO2 FF 1, e HET 3A e B. Para isto foi utilizado um espectrômetro Cary 1G da Varian na região do UV-visível no intervalo de 200-900nm, sendo estas medidas realizadas no laboratório de Produção e Caracterização Óptica de Materiais, sob coordenação da Prof.^a Dr.^a Lígia de Oliveira Ruggiero do Departamento de Física – FC. Através da análise do espectro de absorção óptica é possível ajustá-lo pela equação 2 (MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990):

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

Onde:

K = constante de proporcionalidade;

E_g = energia do *gap* (região proibida);

n = é um expoente normalmente igual a 1/2, 3/2 ou 2, dependendo da natureza da transição responsável pela absorção, no caso do GaAs foi usado o valor 1/2, por se tratar de *bandgap* direto e o valor 2 para o SnO₂ assumindo *bandgap* indireto (MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990);

$h\nu$ = energia de um fóton;

α = coeficiente de absorção óptica.

O coeficiente de absorção óptica (α) é determinado através das medidas de absorbância (A), conhecendo-se a espessura da amostra (x), equação 3:

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{x} \quad (3)$$

A absorbância óptica pode ser calculada utilizando a equação 4:

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (4)$$

A energia do fóton ($h\nu$) é determinada pela equação 5, sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

Como mencionado acima, GaAs possui *gap* direto e o valor de n é igual a $\frac{1}{2}$, e igual a 2 para o $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$, pois possui *gap* indireto. Substituindo esses valores de expoente na equação 2 e fazendo-se os ajustes adequados, obtém-se respectivamente, para *gap* direto e indireto:

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (6)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_g) \quad (7)$$

Ao fazer um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ (*gap* direto) ou $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (*gap* indireto) em função de $(h\nu)$, é possível obter E_g (energia do *gap*) pela extrapolação da tangente da parte linear da curva passando pelo eixo x.

5.3.2 Luminescência

Um material é considerado luminescente quando converte a energia de uma transição eletrônica em irradiação luminosa. Em um processo de luminescência, a energia de excitação é absorvida por um ativador, gerando elétrons num estado excitado, e retorna para o nível fundamental, liberando o excesso de energia sob a forma de luz. Porém, esse retorno ao nível de menor energia pode ser de forma não radiativa (sem emissão de luz). Neste caso, a energia é liberada na forma de fônons (LUMB, 1978). O fenômeno da fotoluminescência se refere à emissão de luz por uma amostra (ou sistema) após ser excitada por uma fonte luminosa.

Usualmente são utilizadas fontes de luz monocromáticas, tais como *lasers* e lâmpadas seguidas de monocromadores, por permitirem que a amostra seja excitada com uma energia conhecida.

Para uma análise óptica mais completa das amostras foram feitas medidas de fotoluminescência em filmes finos, em colaboração com o Instituto de Física de São Carlos, sob os cuidados do Prof. Dr. Máximo Siu Li. Para excitação das amostras foi usado um *laser* de Kr^+ sintonizado na linha 350nm. As medidas de fotoluminescência foram realizadas nas amostras SnO₂ FF 1 e 2, PAST 1 e 2, HET 1 (A, B, C, D) e HET 3 (A, B).

5.4 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica na amostra GaAs 2 ocorreu através de medidas de corrente elétrica em função da tensão para diferentes temperaturas ($I \times V \times T$), e da resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$), sendo feita tanto no escuro como também após a irradiação de um *LED* de InGaN (450nm) na temperatura mais baixa. Estas medidas foram feitas sob vácuo da ordem de 10^{-5} torr em um criostato da APD Cryogenics, com operação entre 10 e 300K, ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics A330 com precisão de 0,05 grau. O sistema é refrigerado com circuito fechado de gás He, sendo operado por um compressor que é refrigerado por água fria. A leitura da corrente ou resistência elétrica e a aplicação de tensão foram realizadas através de um eletrômetro da Keithley modelo 617. As medidas de corrente elétrica em função da tensão foram obtidas para várias temperaturas (299K e 250K para a variação de tensão de -5,0 a 5,0V, 200K, 150K e 50K para a variação de tensão de -10,0 a 10,0V). Para as aferições da resistência elétrica em função da temperatura foi utilizado o intervalo de 39 a 300K, com medidas a cada intervalo de temperatura de 3K, sendo uma medida feita no escuro, e outra após a excitação da amostra, a qual foi feita com a incidência de quatro pulsos de 90s cada de um *LED* InGaN (450nm) em 38,5K (tempo total de 6 minutos), antes da subida da temperatura e da coleta dos dados que se iniciou em 39K. Esse 0,5 grau de diferença na temperatura se deve ao tempo entre o desligamento da iluminação e início da coleta de dados. A iluminação da fonte de luz é feita antes da subida da temperatura, porque esta tem efeito permanente em baixa temperatura, sendo que este efeito pode ser destruído ou amenizado durante o tempo de aferição, pelo aquecimento da amostra. Por outro lado, se a fonte de luz fosse mantida incidindo durante a aferição, a amostra seria excitada

continuamente, permanecendo num estado metaestável. Assim, o tipo de análise seria completamente diferente daquele apresentado aqui.

A caracterização elétrica na amostra HET 2 foi feita através de medidas de resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$), e da corrente elétrica em função da tensão ($I \times V$) para as temperaturas de 70 e 190K, tanto no escuro quanto com a iluminação do *LED* de InGaN (450nm), *laser* He-Ne (628nm) e quarto harmônico de um *laser* Nd:YAG (266nm). Estas medidas foram feitas sob vácuo da ordem de 10^{-5} torr, utilizando os mesmos equipamentos usados na caracterização elétrica da amostra GaAs 2. As medidas de corrente elétrica em função da tensão em temperatura ambiente foi feita para a variação de -50 a 50V. Para as aferições da resistência elétrica em função da temperatura foi utilizado o intervalo de 118 a 300K para a medida realizada no escuro, de 114 a 300K para a medida realizada com a iluminação de *LED*. No caso da iluminação com os *lasers* a medida realizada foi da corrente elétrica em função da temperatura ($I \times T$), sendo que o valor da tensão foi fixado em 40V, e através da equação 8 obteve-se o valor da resistência elétrica, com a variação de temperatura de 70 a 300K. Ainda que o objetivo inicial era de se medir a resistência elétrica de 30 a 300K, devido ao valor extremamente alto, isso só foi possível a partir dos valores mencionados.

$$R = \frac{V}{I} \quad (8)$$

As medidas de corrente elétrica em função da tensão, tendo a variação de -80 a 80V, ocorreu para valores fixos de temperatura 70 e 190K, tanto no escuro como com a iluminação das fontes de luz citadas anteriormente. A iluminação com o *LED* de InGaN (450nm) ocorreu através de quatro pulsos de 90s cada, ao passo que para os *lasers* ela foi feita por seis minutos. Isso sempre ocorria antes do início das medidas.

A caracterização elétrica nas heterojunções (HET 3A e B) foi feita em um criostato da Janis Research, que opera entre 10 e 480K, ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics modelo 331, com precisão de 0,05 grau. O abaixamento da temperatura foi obtido através de circuito fechado de gás He, operado por um compressor da CTI-CRYOGENICS modelo 8200, o qual é refrigerado por água resfriada. A leitura do sinal elétrico foi obtida com o auxílio de um eletrômetro da KEITHLEY modelo 6517A. Para as duas amostras foi medida a corrente elétrica em função da temperatura ($I \times T$), calculando a energia de ativação e a resistividade de cada heterojunção, sabendo que a tensão aplicada foi de 20,0V. Pela própria geometria da amostra, essas medidas provavelmente correspondem à camada mais

externa (SnO₂). Medidas de corrente elétrica em função da tensão aplicada ($I \times V$) em temperatura ambiente também foram feitas, sendo que para a amostra HET 3A essa medida também foi realizada para temperaturas mais baixas: 70, 130, 190 e 250K.

A energia de ativação E_a , para medida feita no escuro, foi obtida pelo gráfico de Arrhenius com os dados das medidas da resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$). Para isso constrói-se o gráfico $\ln(I/qR) \times (1000/T)$, cujo coeficiente angular é $-E_a/k$, conforme pode ser verificado na equação 9 (PINEIZ, 2009):

$$\frac{1}{R} = qK_c e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad (9)$$

Onde:

K_c = fator dependente da forma do contato, da mobilidade eletrônica (μ) e concentração efetiva de estados (N_c), podendo ser aproximado por uma constante para intervalos pequenos de temperatura;

q = carga do elétron;

k = constante de Boltzmann;

R = resistência em ohm (Ω);

T = temperatura em kelvin (K).

Assim:

$$\ln\left(\frac{1}{qR}\right) = \ln(K_c) - \frac{E_a}{kT} \quad (10)$$

A equação 10 representa uma reta cuja tangente é igual a $-E_a/k$. Ao multiplicar o termo ($1/T$) por 1000 obtém-se:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{1}{qR}\right)}{\Delta\left(\frac{1000}{T}\right)} = \frac{-E_a}{k} = tg(\alpha) \quad (11)$$

Logo, o valor da E_a é determinado por:

$$E_a = -tg(\alpha) \cdot 10^3 \cdot k \quad (12)$$

Através dos dados obtidos das medidas de resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$), obteve-se dados de resistividade pela equação 13, permitindo a construção do gráfico de resistividade em função da temperatura ($\rho \times T$).

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (13)$$

Onde:

R = resistência elétrica em ohm (Ω);

ρ = resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$);

L = distância entre os contatos elétricos no filme em centímetros (cm);

A = área transversal do filme (cm^2).

6 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos em relação à investigação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes finos de GaAs, de SnO₂ dopado com Eu e da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu. Resultados referentes a xerogéis de SnO₂ dopado com Eu³⁺, que auxiliam na interpretação dos resultados referentes aos filmes finos, também são mostrados.

6.1 Propriedades estruturais

A estrutura cristalina das amostras e a estimativa do tamanho médio dos cristalitos foi avaliada a partir de medidas de difração de raios-X (DRX). Todos os resultados experimentais foram comparados com as fichas padrão JCPDS 80-0016 e 41-1445 (JCPDS, 2003), para os materiais GaAs e SnO₂, respectivamente, que se referem a estruturas cúbica e tetragonal, respectivamente. A estimativa do tamanho médio dos cristalitos foi determinada utilizando a equação de Scherrer (equação 1), conforme já mencionado. Em todas as figuras referentes a medidas de difração de raios-X foi feito um tratamento dos dados usando os itens suavização (*smoothing*), para atenuar os ruídos, entre eles o ruído de fundo (*background*), e K_{a2} responsável por minimizar a linha de difração K_{a2} do Cu, pois a emissão K_{α} é composta das linhas $K_{\alpha1}$ e $K_{\alpha2}$.

6.1.1 Filmes finos de GaAs

A Figura 13 mostra o difratograma de raios-X para o filme GaAs 1 antes da realização do tratamento térmico.

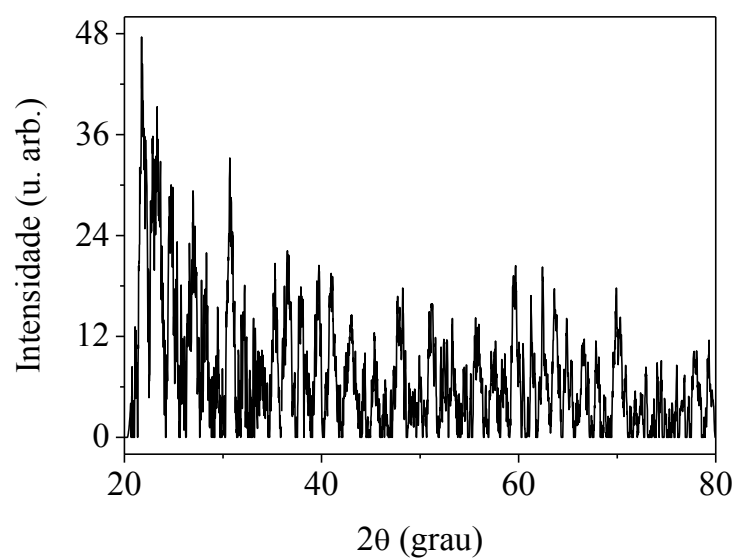


Figura 13: Difratoograma de raios-X para filme fino GaAs 1 sem tratamento térmico.

Observando o difratograma da Figura 13, observa-se a não existência de picos relacionados à estrutura cristalina, de modo que se acredita que a amostra é amorfa antes da realização do tratamento térmico. A Figura 14 mostra o difratograma de raios-X para essa mesma amostra (GaAs 1) após ser tratada termicamente a 150°C durante 30 minutos.

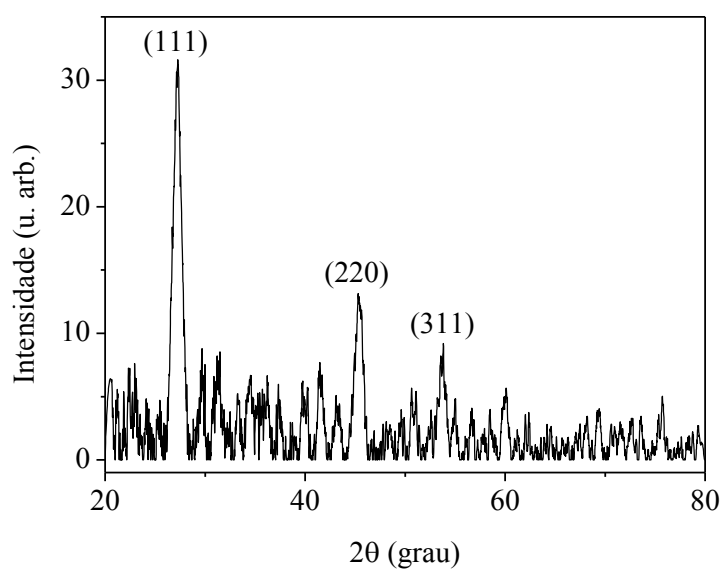


Figura 14: Difratoograma de raios-X para filme fino GaAs 1.

Apesar do difratograma da Figura 14 ainda apresentar um aspecto ruidoso, três picos são claramente destacados e de acordo com as três direções cristalográficas indicadas na figura, as quais são consistentes com as direções do padrão JCPDS 80-0016 de GaAs, com estrutura cúbica. Esses três picos são característicos dos planos (111), (220) e (311), sendo o pico referente ao plano (111) o de maior intensidade. Mesmo em filmes obtidos com outra técnica de deposição (evaporação *flash*), é possível verificar que esta direção possui maior intensidade (CAMPOMANES; UGUCIONE; SILVA, 2002).

6.1.2 Filmes finos e xerogéis de $\text{SnO}_2\text{:Eu}^{3+}$

A Figura 15 mostra o difratograma de raios-X do filme SnO_2 FF 1.

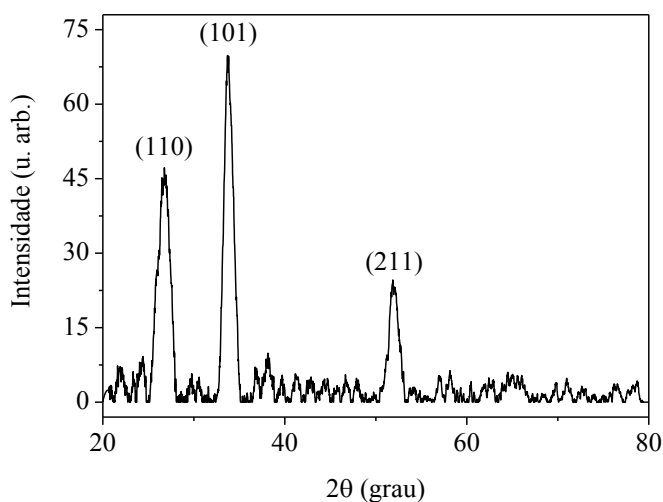


Figura 15: Difratograma de raios-X para filme fino SnO_2 FF 1.

Comparando o difratograma da Figura 15 com o padrão JCPDS 41-1445 de SnO_2 é possível verificar que o filme fino apresenta estrutura do tipo rutilo na fase cassiterita. Através deste padrão foram identificados três picos característicos do SnO_2 , correspondentes aos planos: (110), (101) e (211). O difratograma de raios-X indica que o pico mais intenso é o referente ao plano (101). Picos característicos de impurezas não são observados.

A Figura 16 apresenta o difratograma de raios-X para o filme fino de SnO_2 FF 2.

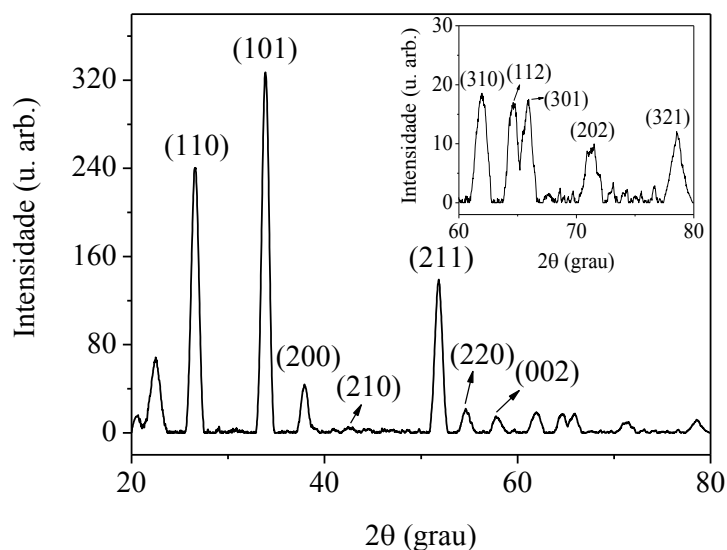


Figura 16: Difratoograma de raios-X para filme fino SnO₂ FF 2. **Detalhe:** Intervalo de 60 a 80° para melhor visualização.

Analisando o difratograma da Figura 16 com o padrão JCPDS 41-1445 é possível identificar doze picos referentes às direções cristalográficas do SnO₂: (110), (101), (200), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321). Esse filme também apresenta estrutura do tipo rutilo e fase cassiterita. Em comparação ao filme SnO₂ FF 1 o difratograma do filme com tratamento térmico de 1000°C/1h apresenta maior número de picos, que são mais intensos. A temperatura maior (1000°C) induz o aparecimento de outros picos, referentes aos diversos planos cristalográficos de SnO₂, o que significa um aumento na cristalinidade do material.

A Figura 17 mostra resultados de DRX para pós de SnO₂ dopado com 2 e 4% de Eu.

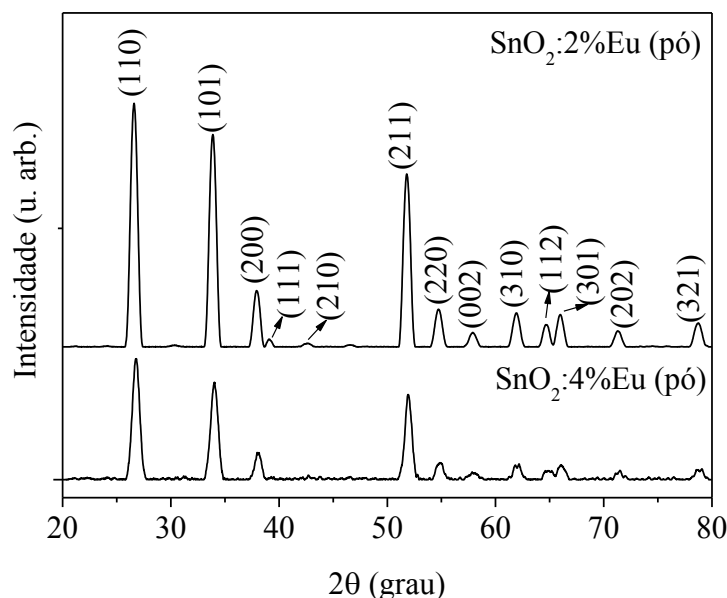


Figura 17: Difratoograma de raios-X para pó de SnO_2 dopado com 2 e 4% de Eu.

Comparando o difratograma da Figura 17 com o padrão JCPDS 41-1445, identifica-se treze picos referentes às direções cristalográficas do SnO_2 : (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321). O pó também apresenta estrutura do tipo rutilo na fase cassiterita. Picos característicos de impurezas não são observados. O xerogel dopado com 2%Eu apresenta um padrão de difração melhor definido, com picos mais intensos. Isso acontece porque uma menor concentração de dopante interfere menos no arranjo da matriz de SnO_2 , levando a cristais maiores quando comparado ao pó com maior concentração (MORAIS et al, 2005). Assim, a amostra dopada com 4%Eu apresenta picos menos intensos.

A estimativa do tamanho médio dos cristais para os filmes de SnO_2 :2%Eu depositado sobre vidro e sobre quartzo, e para o pó de SnO_2 dopado com 2 e 4% de Eu, foi feita utilizando os planos cristalinos (110), (101) e (211) e estão na Tabela 2. Para o cálculo do tamanho do cristalito não foram realizadas correções a fim de se extrair a contribuição do alargamento instrumental do pico de difração.

Tabela 2: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para filmes e pós de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, usando a equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)			
	(110)	(101)	(211)	Média
$\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ T. T. 500°C/1h (SnO2 FF 1)	10	16	15	14,0±0,9
$\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ em quartzo T. T. 1000°C/1h (SnO2 FF 2)	18	19	20	19,0±0,3
$\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ (pó)	21	22	24	22,0±0,4
$\text{SnO}_2:4\%\text{Eu}$ (pó)	21	21	25	22,0±0,6

Analisando a Tabela 2 é possível observar que o tamanho do cristalito aumenta de acordo com o aumento da temperatura de tratamento nos filmes finos. De acordo com as Figuras 15, 16 e 17, verifica-se que o pico de maior intensidade para o pó (Figura 17) é o referente ao plano cristalográfico (110), enquanto que para os filmes (Figuras 15 e 16) o pico de maior intensidade é o referente ao plano (101), o mesmo reportado anteriormente para filmes de SnO_2 depositado por *dip-coating* com 10 ou mais *dips* (RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). Uma vez que o pico mais intenso do SnO_2 reportado na literatura é, em geral, o referente a direção (110), é possível que o método utilizado neste trabalho para a deposição dos filmes seja responsável por essa mudança, já que estudos com xerogéis preparados por outro método, ou seja, pelo método gel poliacrilamida calcinados em diferentes temperaturas (FU et al., 2005), também apresentaram a direção (110) como a mais intensa, assim como em filmes finos de SnO_2 preparados por *rf-sputtering* reativo (GUI, et al., 2010), e deposição por *laser* pulsado (CHEN et al., 2003), que apresentaram o plano cristalográfico (110) como o mais intenso, similar ao que acontece nos pós.

6.1.3 Heterojunção GaAs/ $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$

A Figura 18 mostra os resultados obtidos para a amostra HET 3A.

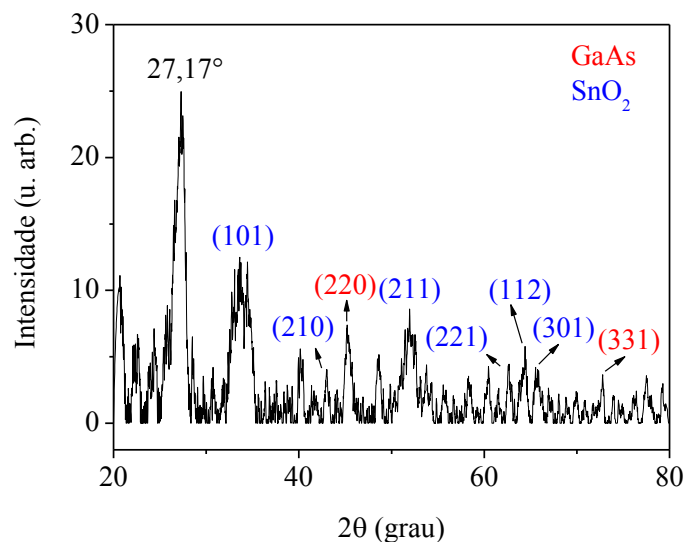


Figura 18: Difratoograma de raios-X para a amostra de heterojunção HET 3A.

Apesar do difratograma da Figura 18 apresentar um aspecto um pouco ruidoso, pode-se identificar dois picos característicos de GaAs, além de seis picos característicos do SnO₂. O difratograma de raios-X dessa amostra também apresenta provável sobreposição de dois picos em 27,17°, um de SnO₂ (110) e um de GaAs (111), sendo este o pico com maior intensidade. Na Figura 19 é mostrada a deconvolução desse pico.

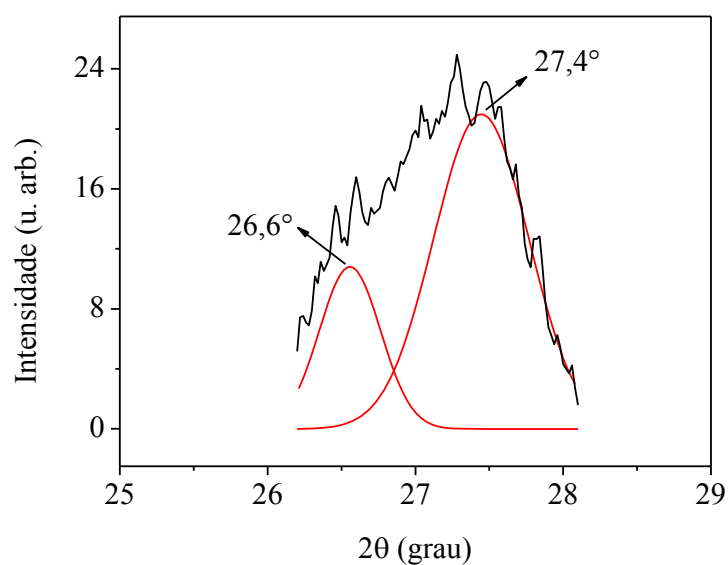


Figura 19: Deconvolução do pico 27,17° do difratograma de raios-X da amostra HET 3A.

A deconvolução apresentada na Figura 19 mostra que o pico localizado em $27,17^\circ$ é constituído principalmente pelos picos centrados em $26,6^\circ$ e $27,4^\circ$, referentes aos planos (110) do SnO_2 e (111) do GaAs, mostrando assim a provável sobreposição desses picos.

A Figura 20 mostra o difratograma de raios-X para a amostra HET 3B.

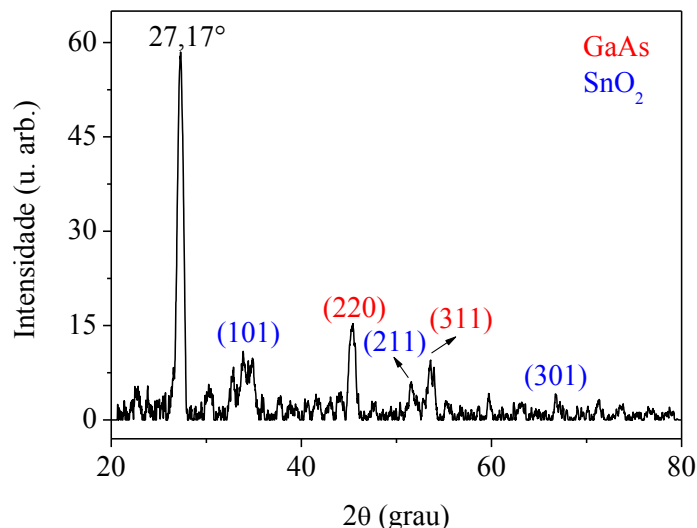


Figura 20: Difratograma de raios-X para a amostra HET 3B.

Através do difratograma apresentado na Figura 20, foram identificados dois picos característicos de GaAs, e três picos de SnO_2 . O pico mais intenso foi também na direção $27,17^\circ$, onde novamente há a sobreposição dos picos referentes aos planos cristalográficos (110) para SnO_2 e (111) para GaAs.

A estimativa do tamanho médio dos cristalitos para a heterojunção GaAs/ SnO_2 :2%Eu, foi determinada utilizando os planos cristalinos (101) e (211) referentes ao SnO_2 , e (220) referente ao GaAs, os quais foram os únicos picos identificados nas duas amostras da heterojunção, e estão na Tabela 3, sendo que novamente no cálculo do tamanho do cristalito não foi realizada correções a fim de se extrair a contribuição do alargamento instrumental do pico de difração, o que poderia mascarar os resultados. O pico na posição $27,17^\circ$ não foi utilizado para os cálculos, uma vez que corresponde a uma sobreposição de picos, conforme já abordado.

Tabela 3: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para a heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, usando a equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)		
	(101) SnO ₂	(211) SnO ₂	(220) GaAs
GaAs/SnO ₂ :2%Eu com T. T. 200°C/1h (HET 3A)	7	12	18
GaAs/SnO ₂ :2%Eu com T. T. 400°C/20min (HET 3B)	11	19	18

De acordo com as Figuras 18 e 20 e os resultados apresentados na Tabela 3, em relação aos picos característicos de SnO₂, verifica-se que a cristalinidade do material aumentou em função da temperatura de tratamento térmico final, e a largura dos picos de difração diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que ocasionou um aumento no tamanho das partículas, enquanto que em relação ao pico de GaAs, o valor continuou o mesmo para as duas temperaturas de tratamento térmico. Isso sugere que o tratamento deve estar influenciando a cristalização da camada mais externa, de SnO₂, deixando a de GaAs, mais profunda, praticamente inalterada.

A Figura 21 mostra o difratograma de raios-X para a heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu com diferentes tratamentos térmicos finais (300, 400, 450 e 500°C, todos por 1 hora).

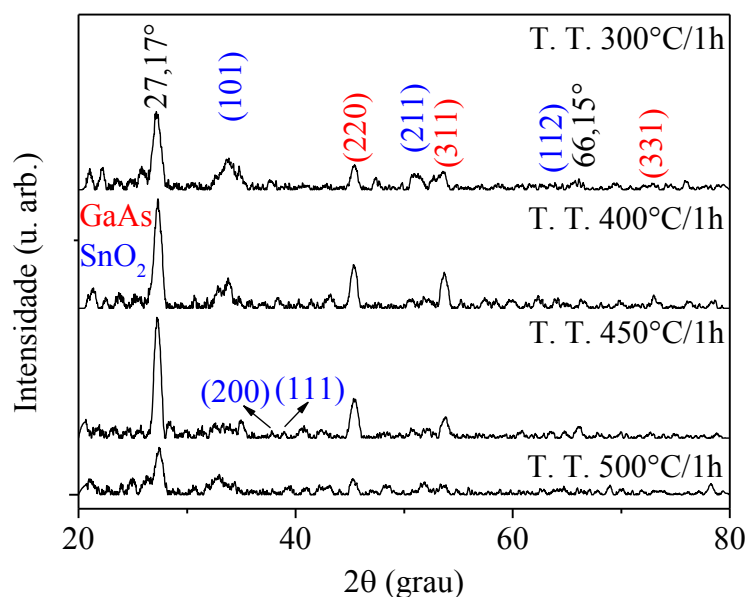


Figura 21: Difratoograma de raios-X para a heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu com diferentes tratamentos térmicos finais.

Através do difratograma apresentado na Figura 21, é possível observar que as quatro amostras apresentaram dois picos sobrepostos, um em 27,17°, similar aos difratogramas das Figuras 18 e 20, e outro em 66,15°, com a provável sobreposição dos picos dos planos cristalográficos (301) e (400), para SnO₂ e GaAs, respectivamente. As quatro curvas também apresentaram os picos referentes aos planos (101), (211) e (112) característicos do SnO₂, e (220), (311) e (331) característicos do GaAs. É possível verificar também que os picos da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu ficam melhor definidos e mais intensos com o aumento da temperatura do tratamento térmico final, de 300 a 450°C por 1 hora (HET 1A, B e C), ao contrário do que ocorre com a amostra HET 1D (500°C/1h), a qual possui o espectro com picos menos intensos.

A estimativa do tamanho médio dos cristalitos para filmes finos da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, com tratamentos térmicos de 300, 400, 450 e 500°C por 1 hora, foi feita utilizando os planos cristalográficos (101) e (211) referentes ao SnO₂, e (220) referente ao GaAs. Esses valores se encontram na Tabela 4.

Tabela 4: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para a heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu com diferentes tratamentos térmicos, usando a equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)		
	(101) SnO ₂	(211) SnO ₂	(220) GaAs
GaAs/SnO ₂ :2%Eu T. T. 300°C/1h (HET 1A)	11	15	27
GaAs/SnO ₂ :2%Eu T. T. 400°C/1h (HET 1B)	12	30	24
GaAs/SnO ₂ :2%Eu T. T. 450°C/1h (HET 1C)	28	22	21
GaAs/SnO ₂ :2%Eu T. T. 500°C/1h (HET 1D)	16	21	23

De acordo com a Figura 21 e os resultados apresentados na Tabela 4, verifica-se que a cristalinidade do material aumentou em função da temperatura de tratamento térmico final para o plano (101), característico do SnO₂, com a diminuição da largura dos picos de difração. A única exceção é a amostra tratada a 500°C. Já para o plano (220), característico do GaAs, a cristalinidade diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Porém, considerando-se o desvio-padrão do cálculo do tamanho do cristalito a partir do difratograma ($\pm 2,2\text{nm}$), pode-se dizer que os cristalitos de GaAs têm suas dimensões praticamente inalteradas, o que reforça a hipótese da temperatura influenciar a cristalização das camadas mais externas de modo mais intenso.

6.2 Morfologia

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, foram feitas para analisar a configuração da heteroestrutura formada, com o intuito de se conhecer melhor a morfologia das

amostras depositadas e também mapear a distribuição de dopante na superfície do material. As medidas de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) da heterojunção e do filme de SnO_2 , juntamente com o MEV dessas amostras, foram realizadas para a análise da diferença existente na superfície dessas amostras. Isso é de grande auxílio na análise de fotoluminescência da mesma.

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície foram realizadas na heterojunção HET 3B. A Figura 22 mostra essas micrografias.

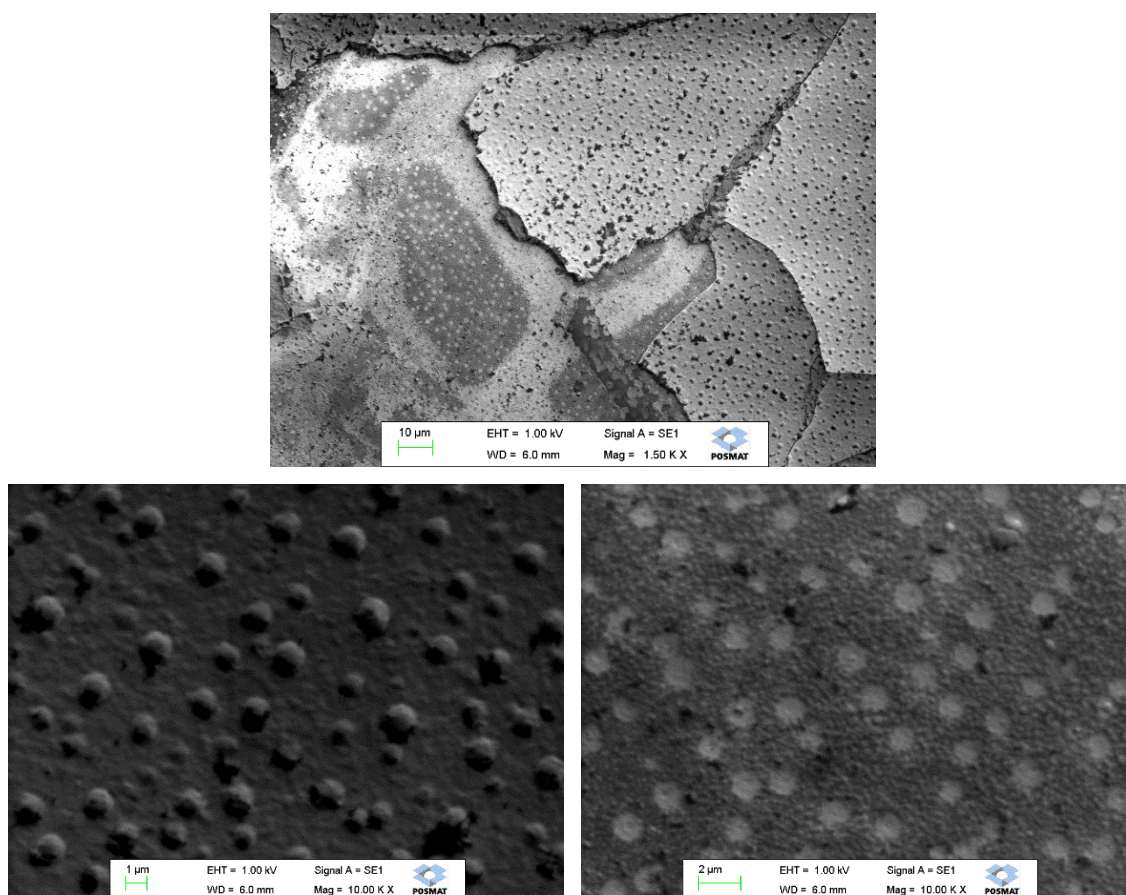


Figura 22: Micrografia obtida por MEV da superfície da heterojunção HET 3B. Os aumentos e barra de escala mostrada são: 1500X e 10μm; 10000X e 1μm; e 10000X e 2μm, respectivamente. As figuras na parte de baixo pertencem a regiões distintas da amostra.

Através da Figura 22(a) é possível verificar que a camada de SnO_2 , que é a camada mais externa da heteroestrutura, não apresenta uma superfície homogênea. Por isso as imagens das Figuras 22(b) e (c) foram obtidas para melhor visualização das diferentes regiões do filme.

Comparando essas duas últimas figuras, pode-se observar que existem partículas (aglomerados) na superfície do filme, assim novas micrografias foram obtidas no Instituto de Biociências de Botucatu, para melhor interpretação da morfologia do filme. Essas micrografias estão na Figura 23.

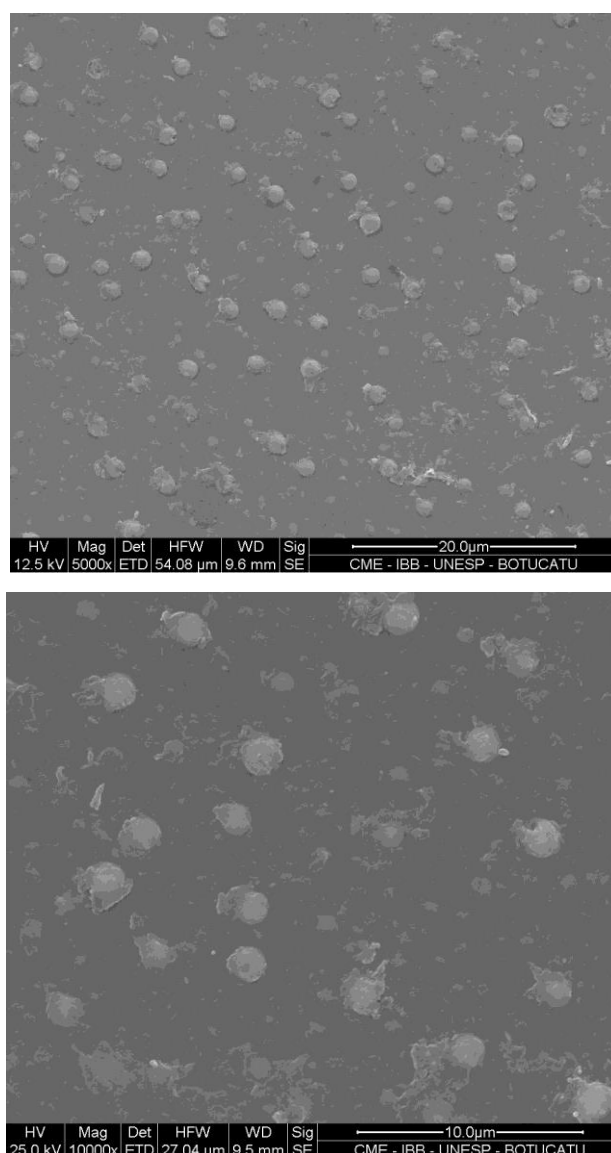


Figura 23: Micrografias obtidas por MEV da superfície da heterojunção HET 3B. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo 20,0 e 10,0 μm , respectivamente.

Tanto na Figura 22 como na Figura 23 observam-se regiões mais claras, como se fossem partículas mais externas da superfície, que serão designadas como “bolas” de agora em diante.

Esse nome é bastante evidente ao se visualizar o aspecto que as mesmas apresentam, principalmente na Figura 22. Para se verificar a composição das mesmas, essa heterojunção também foi submetida à análise por EDX em diversos pontos da superfície da amostra. A Figura 24 mostra os locais analisados. A Tabela 5 mostra a composição relativa do Sn e Eu, medidas nas regiões marcadas nessa figura, obtidas pela análise de EDX.

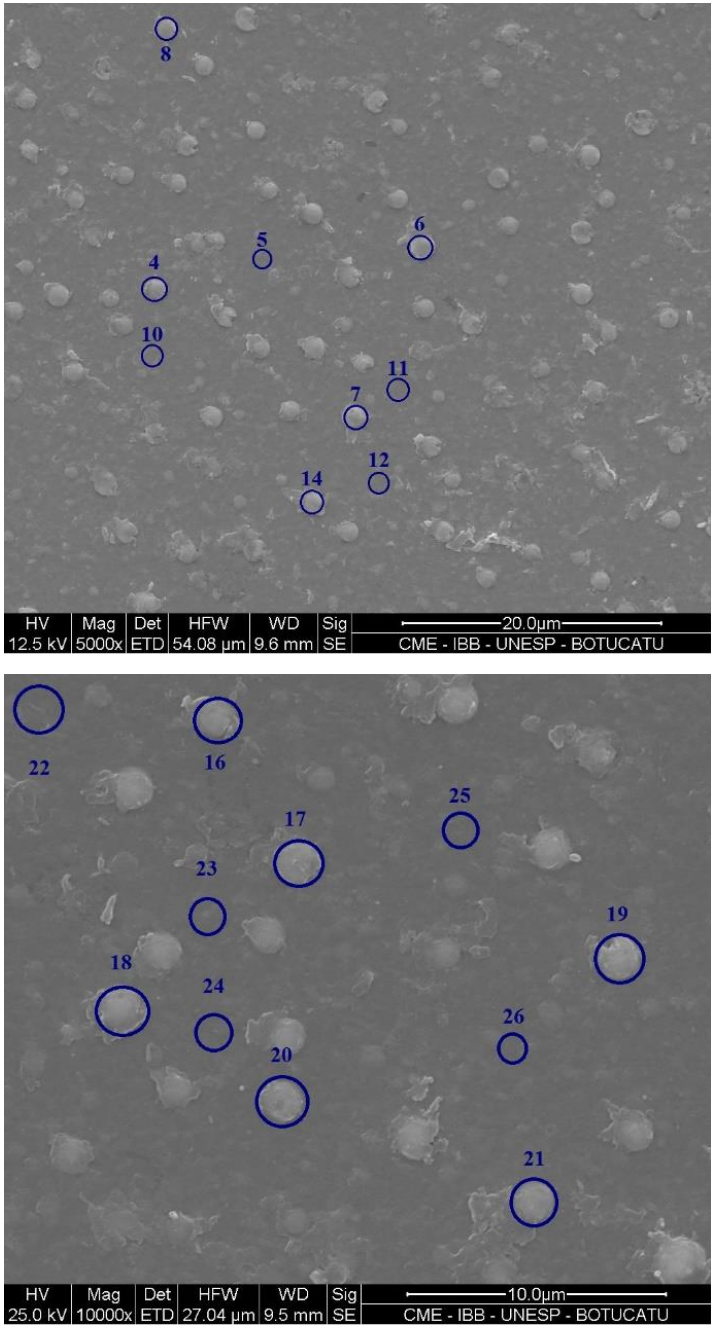


Figura 24: Regiões demarcadas onde foi realizada a análise de EDX na superfície da amostra HET 3B.

Tabela 5: Composição relativa de Sn e Eu obtidos por EDX para amostra GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 400°C por 20 minutos (HET 3B).

Região	at%	
	Sn	Eu
4	97,0	3,0
5	99,3	0,7
6	98,4	1,6
7	98,3	1,7
8	98,4	1,6
10	98,1	1,9
11	99,8	0,2
12	98,0	2,0
14	97,3	2,7
16	98,6	1,4
17	97,3	2,7
18	96,9	3,1
19	97,3	2,7
20	99,5	0,5
21	98,3	1,7
22	99,0	1,0
23	98,3	1,7
24	96,3	3,7
25	98,3	1,7
26	98,3	1,7

A análise de EDX, apresentada na Tabela 5, mostra uma variação de até 700% da composição relativa Eu/Sn. As bolas parecem ser muito importantes nessa variação, por exemplo, as regiões 4, 14, 17, 18 e 19, que estão centralizadas nas bolas, apresentam alta concentração de Eu. A região 24, a região com a mais alta concentração de Eu, está localizada na vizinhança de várias bolas, pois uma ampliação da figura mostra as irregularidades da região, consistentes com muitas bolas enterradas. Essa não é a regra absoluta, no entanto, porque existem algumas bolas que não apresentam uma concentração de Eu muito alta.

A Figura 25 mostra um mapeamento da concentração relativa Eu/Sn ao longo da linha selecionada cruzando algumas bolas. Apesar dos picos de concentração do Eu^{3+} não ocorrerem para os centros de todas as bolas, torna-se claro que a presença da bola é muito importante para a distribuição de Eu.

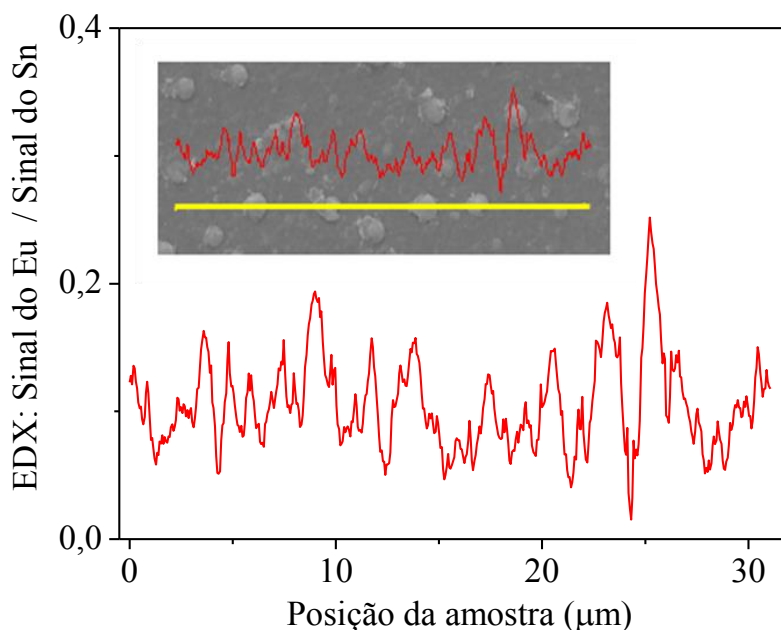


Figura 25: Composição relativa de Eu/Sn obtido pelo sinal do EDX ao longo da linha amarela desenhada na imagem de MEV, mostrada no detalhe, para a amostra HET 3B.

O espectro de emissão de raios-X (EDX), referente a amostra HET 3B é apresentada na Figura 26, sendo este a soma dos espectros das bolas 4 a 14. Nesta figura é mostrada a intensidade em função da energia de emissão de raios-X da amostra (em keV). A energia de ionização encontrada no espectro está associada a cada elemento presente na amostra.

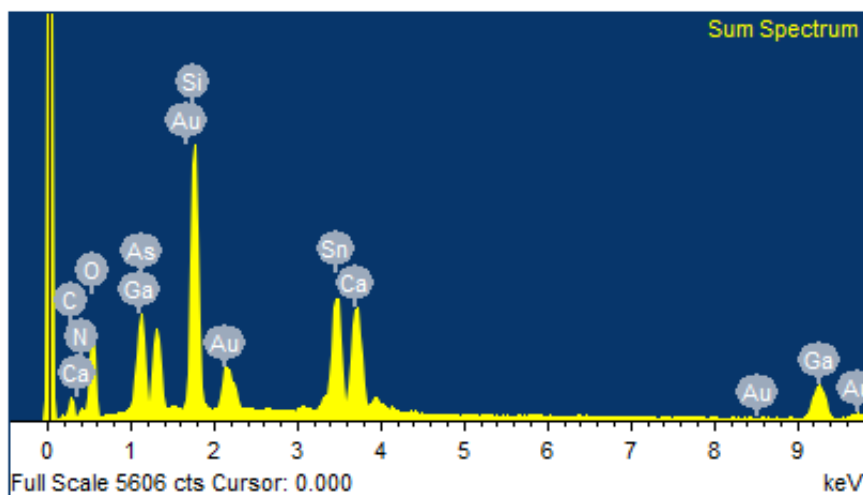


Figura 26: Espectro de emissão de raios-X emitido pela amostra HET 3B e os elementos associados a cada energia de ionização.

A Figura 27 mostra uma imagem de campo geral, mostrando as regiões ricas em európio, denotadas em vermelho na figura, da amostra HET 3B para a microscopia com magnitude de 5000X.

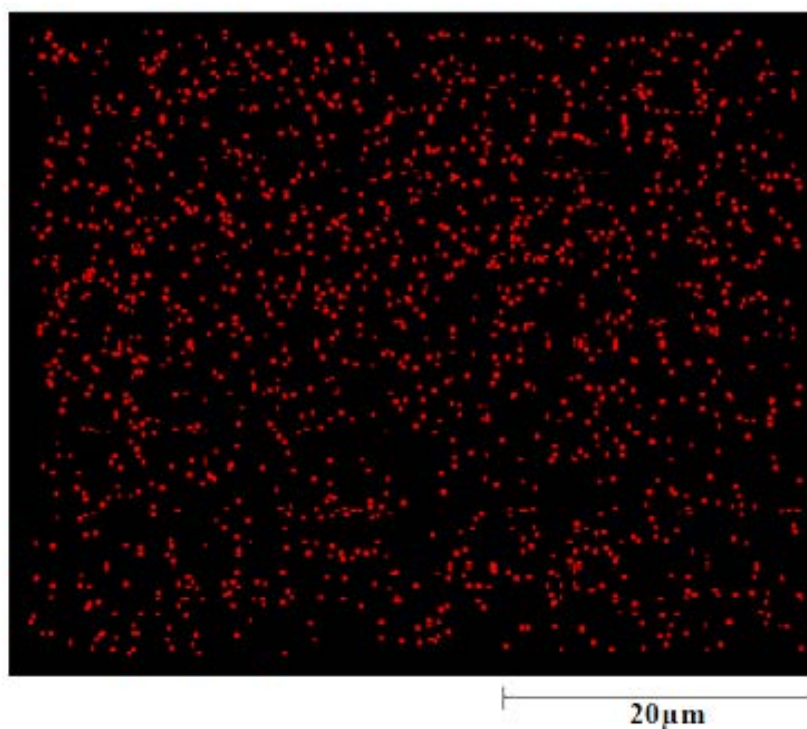


Figura 27: Imagem de campo geral para o Eu na amostra HET 3B.

Observando a Figura 27 é verifica-se que a distribuição do Eu é por toda a amostra, porém não é totalmente homogênea. É possível ressaltar que algumas regiões parecem ter maior concentração de Eu, enquanto que em pequenas regiões não se observa a presença do Eu. Isso corrobora a conclusão de que existem regiões da amostra que concentram mais Eu do que outras.

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) da superfície foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (Faculdade de Ciências, Bauru) nas amostras SnO₂ FF 1 e HET 3A. A Figura 28 mostra esses resultados.

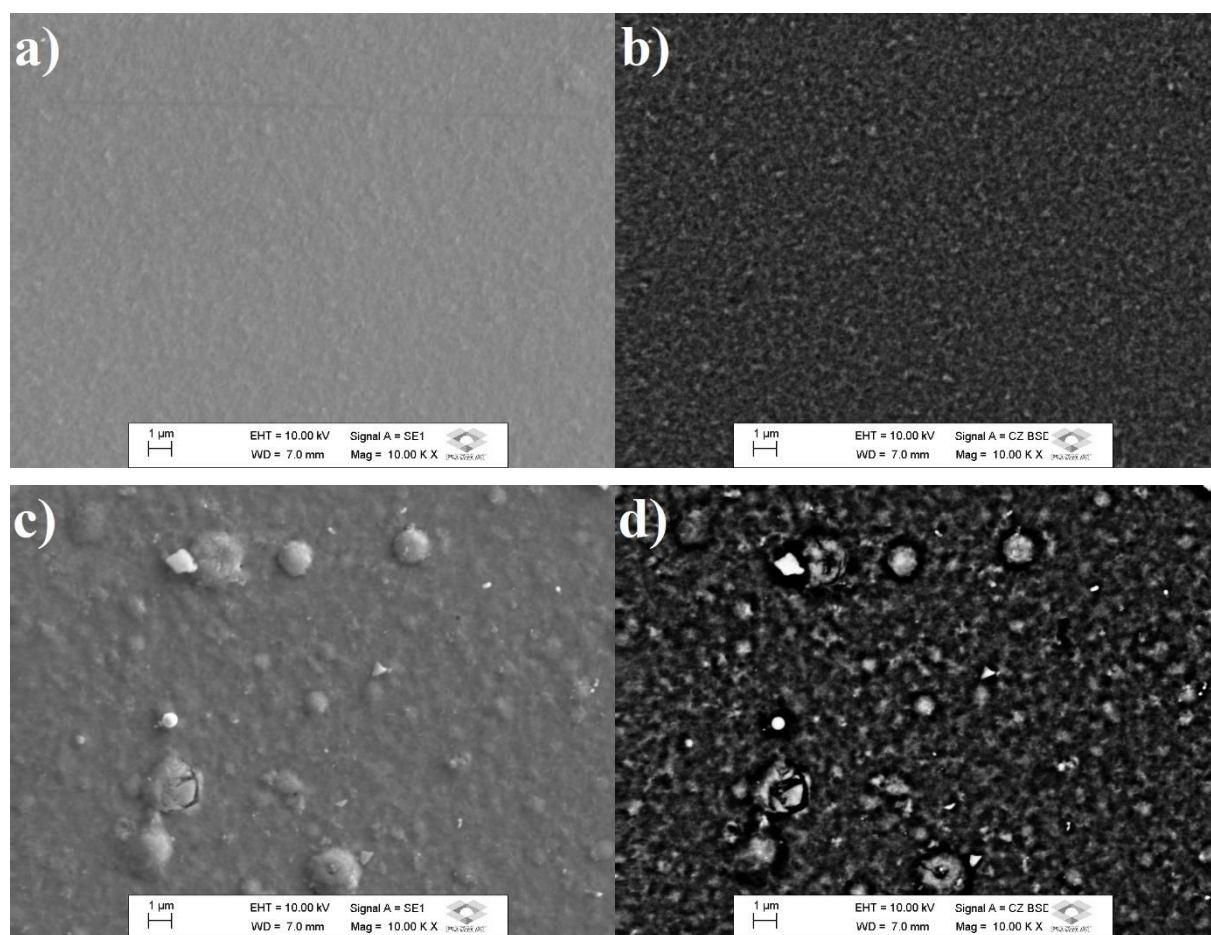


Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (magnitude 10000X) de: **(a)** amostras SnO₂ FF 1 e **(c)** HET 3A. Difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) em microscópio eletrônico de varredura: **(b)** amostras SnO₂ FF 1 e **(d)** HET 3A.

A micrografia do filme SnO₂ FF 1 (Figura 28(a)) mostra uma superfície mais uniforme quando comparada às micrografias das heterojunções (Figuras 23 e 28(c)). A amostra da heterojunção com tratamento de 400°C por 20 minutos (HET 3B) também exibe regiões mais claras (“bolas”), como se fossem partículas proeminentes na superfície. A Figura 28 também apresenta a difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) em microscópio eletrônico de varredura. É possível identificar os átomos com maior número atômico, como o Eu ou Sn (número atômico 63 e 50, respectivamente), nas regiões mais claras, enquanto que O, Ga e As (número atômico 8, 31 e 33, respectivamente), são escuros. Como os números atômicos do Eu e do Sn são muito próximos, não é possível identificar com precisão onde cada um desses íons estão preferencialmente localizados nas regiões mais claras. Comparando, no entanto, as Figuras 28(b) e (d), é facilmente observado que as regiões em torno das bolas são ocupadas diferentemente, quando comparado com o resto da superfície. Isso reforça a hipótese de que a existência dessas bolas é oriunda da concentração diferenciada de Eu³⁺ na superfície SnO₂/Ar.

6.3 Propriedades ópticas

Medidas de absorção óptica na região entre 200 e 900nm foram feitas em filmes finos de GaAs, SnO₂:2%Eu, e heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, para verificação da qualidade óptica através da análise dos espectros de absorção e transmitância óptica. A partir desses dados foi determinado o valor de *bandgap* das amostras investigadas. Medidas de fotoluminescência (PL) foram feitas em filmes e xerogéis de SnO₂:Eu³⁺, e na heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu.

6.3.1 Filmes finos de GaAs

A Figura 29 mostra o espectro de absorção e, no detalhe, a transmitância óptica, para a amostra de GaAs 2.

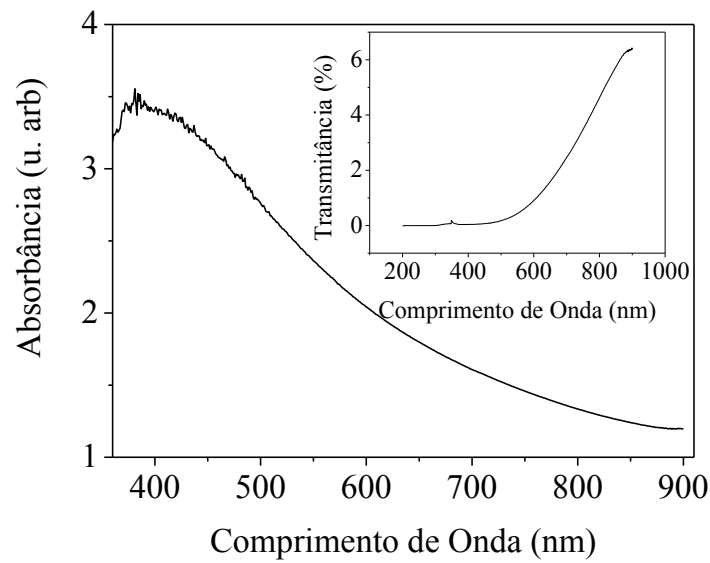


Figura 29: Absorbância óptica na amostra GaAs 2. **Detalhe:** Transmitância do mesmo filme.

O detalhe da Figura 29 mostra que a transmitância ocorre significativamente para comprimentos de onda superiores a 500nm. Através do espectro de absorção óptica e considerando que GaAs possui *bandgap* direto, foi possível encontrar o valor do *bandgap* como 1,7eV, sendo que o valor encontrado na literatura é de 1,42eV (SZE; NG, 2007), diferindo, assim de 19,7%. A Figura 30 mostra a avaliação do *bandgap*, feita de acordo com o que foi discutido na seção 5.3.1.

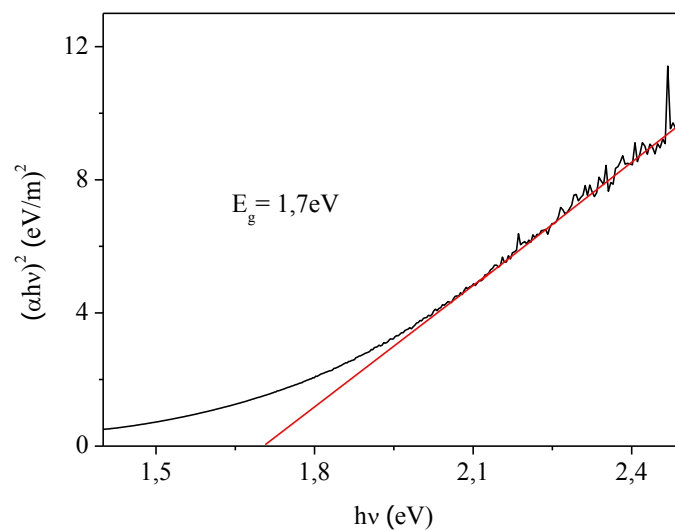


Figura 30: Estimativa do valor de *bandgap* para filme fino GaAs 2.

O valor de *bandgap* mostrou-se com um desvio um pouco elevado, contudo, isto se justifica principalmente pelo método de deposição, o qual antes da realização do tratamento térmico final, leva à formação de filmes amorfos, ao passo que o valor de 1,42eV para o *bandgap* refere-se ao material monocristalino. Neste caso, a estimativa do *bandgap* a partir da absorção óptica não pode ser totalmente confiável com base na curva de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$. Assim, a diferença de 19,7% do valor de *bandgap* não pode ser considerada alta, pois além da questão estrutural, filmes depositados por esse método naturalmente contém uma alta densidade de defeitos (CASTRO et al., 2004b; PINEIZ, 2009), interferindo no espectro de absorbância óptica, criando novos níveis de energia localizados dentro da região do *gap*. A técnica de evaporação resistiva, entretanto, produz filmes com boa qualidade, pois as interfaces do substrato/filme apresentam uma boa aderência, e mesmo que a superfície não seja perfeitamente plana, as interfaces são bem delineadas, como verificado em trabalhos anteriores sobre a heterojunção SnO₂/GaAs (ordem inversa de deposição) (PINEIZ et al., 2010; PINEIZ et al., 2013). A amostra de GaAs 3, com tratamento térmico de 150°C/30min, também foi submetida a medidas de absorção e transmitância óptica. A Figura 31 mostra esses espectros.

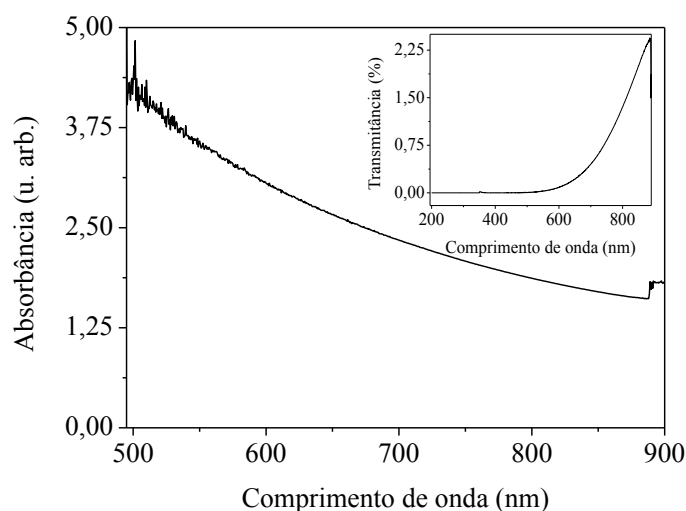


Figura 31: Absorbância óptica na amostra GaAs 3. **Detalhe:** Transmitância do mesmo filme.

O detalhe da Figura 31 mostra que a transmitância é significativa a partir de 600nm. Através do espectro de absorção óptica e considerando novamente que GaAs possui *bandgap* direto foi possível encontrar este valor igual a 1,7eV, o mesmo valor encontrado para a amostra de GaAs 1. A Figura 32 mostra esta avaliação do *bandgap*.

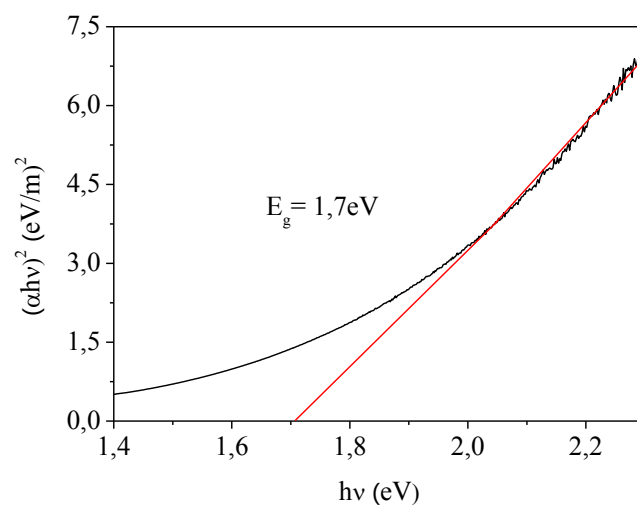


Figura 32: Estimativa do valor de *bandgap* para filme fino GaAs 3.

6.3.2 Filmes finos e xerogéis de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$

A amostra SnO_2 FF 1 foi submetida à caracterização óptica, e a Figura 33 mostra os resultados da absorbância e transmitância óptica.

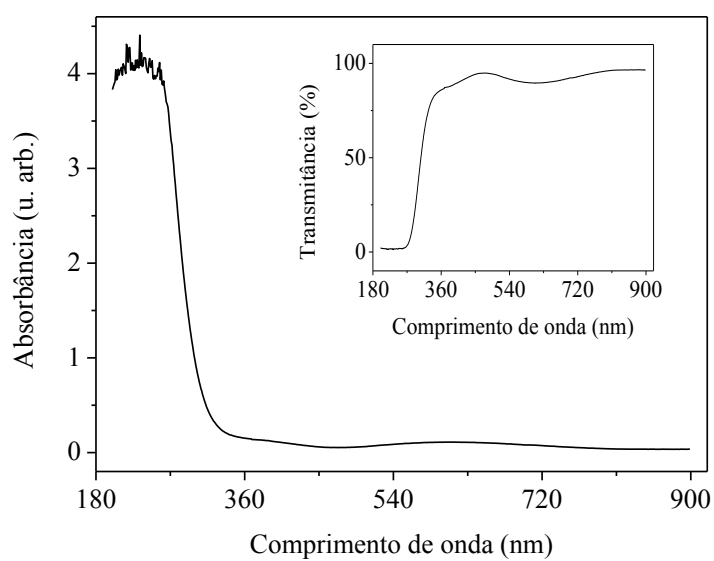


Figura 33: Absorbância óptica na amostra SnO_2 FF 1. **Detalhe:** Transmitância do mesmo filme.

O detalhe da Figura 33 mostra que para este filme há transmitância significativa a partir de aproximadamente 280nm. Através do espectro de absorção óptica e considerando que SnO₂ possui *bandgap* indireto, foi possível encontrar o valor igual a 3,7eV, o qual está na faixa entre 3,6 e 4,0 eV, que são valores reportados para SnO₂ (TERRIER et al., 1997; RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). O valor do *bandgap* é referente à menor energia necessária para que um fóton incidente sobre um material, provoque a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, sendo que este valor foi encontrado considerando esta transição como indireta. A natureza da transição (direta ou indireta) em SnO₂, como citado anteriormente, é um assunto polêmico, devido à complexidade do diagrama de bandas de energia deste óxido semiconductor, ou seja, usando somente medidas de absorção óptica a determinação da natureza da transição entre as bandas do material não é única, podendo fornecer valores diferentes quando se assume naturezas diferentes (FLORIANO, 2008; FLORIANO et al., 2010). A Figura 34 mostra esta avaliação do *bandgap*.

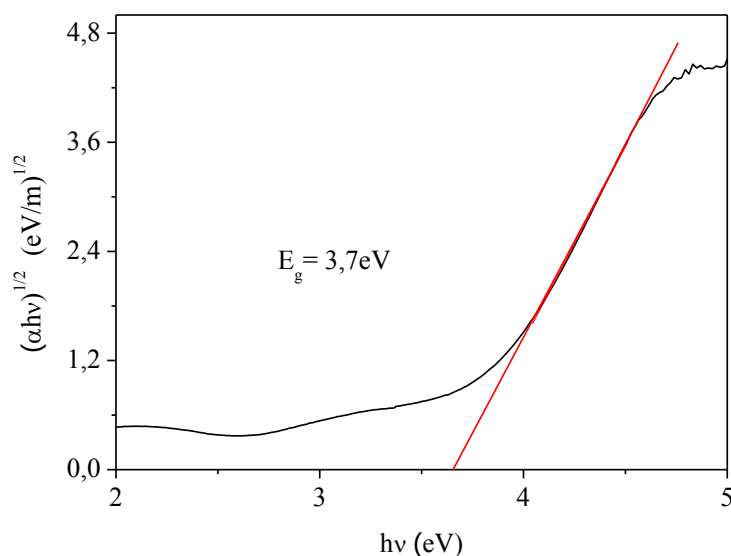


Figura 34: Estimativa do valor de *bandgap* para o filme fino SnO₂ FF 1.

A amostra de SnO₂ FF 1 apresentou um valor de *bandgap* dentro do que é previsto (TERRIER et al., 1997; RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). A qualidade dos filmes pode ser considerada boa de acordo com os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas, ou seja, alta transparência e difratogramas característicos. Ainda que seja simples, a técnica *sol-gel-dip-coating* tem sido amplamente utilizada para deposição de SnO₂. A Figura

35 mostra o espectro de fotoluminescência para o filme de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ tratado termicamente a 500°C por 1 hora com excitação da linha 350nm do *laser* Kr^+ .

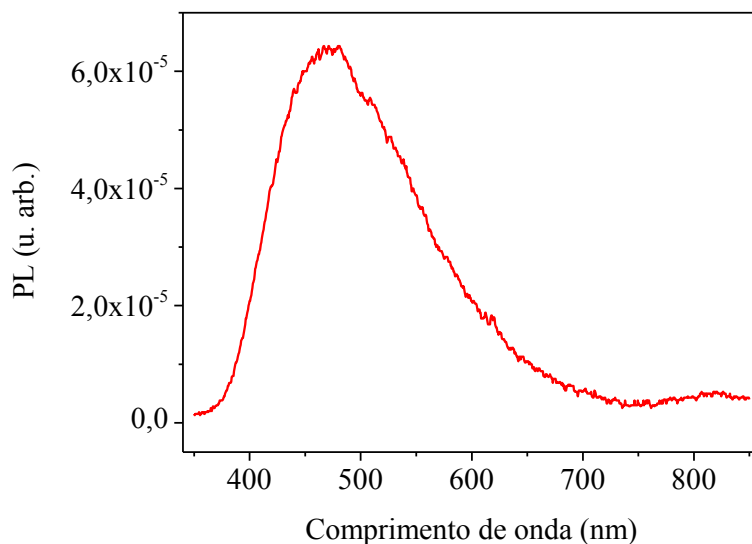


Figura 35: Fotoluminescência para o filme de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ com tratamento térmico de 500°C por 1 hora. Excitação: linha 350nm do *laser* Kr^+ .

A Figura 35 não mostra transições do íon Eu^{3+} , mas sim uma banda larga, centrada em 470nm. A origem principal da banda de luminescência na região UV-violeta, para filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, é atribuída à transição de elétrons entre o nível doador e o nível aceitador formado por íons de antimônio (Sb) (WANG et al., 2005). É muito mais comum um íon de terra rara trivalente, tal como Eu^{3+} , formar um nível aceitador em SnO_2 , que um íon de Sb, cujo estado predominante é pentavalente (GERALDO et al., 2007; GERALDO et al., 2010). Entretanto, os terras-raras não apresentam um íon pentavalente. Então, é esperado que a banda larga vista na Figura 35 seja relacionada com a transição de elétrons entre o nível doador, formado por vacâncias de oxigênio (XU et al., 2012), e o nível aceitador formado por íons Eu^{3+} . O domínio do estado de oxidação 3+ do Eu também justifica a alta compensação de carga, conforme determinado por medidas de caracterização elétrica (MORAIS et al., 2008b). Na tentativa de se obter as transições de Eu em SnO_2 , um filme de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ foi depositado em substrato de quartzo e tratado termicamente a 1000°C por 1 hora. O substrato de vidro soda-lime não pôde ser utilizado nesse caso, pois não suporta uma temperatura tão elevada como essa. A fotoluminescência desse filme pode ser observada na Figura 36.

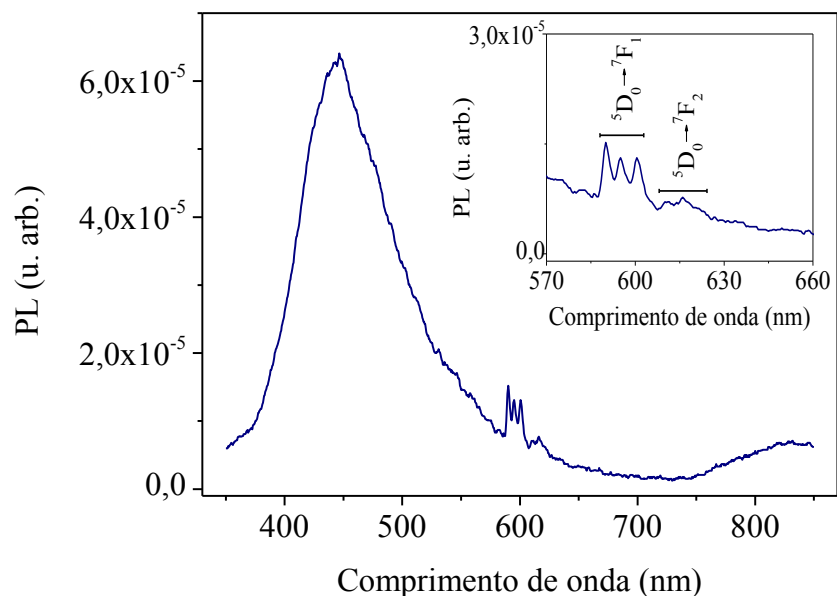


Figura 36: Fotoluminescência do filme fino de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ depositado em substrato de quartzo com tratamento térmico de 1000°C por 1 hora. **Detalhe:** Intervalo menor de comprimento de onda, 570-660nm. Excitação: linha 350nm do *laser* Kr^+ .

Além da banda larga já observada para filmes tratados em temperaturas mais baixas (Figura 35), duas transições do Eu^{3+} aparecem na amostra de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ depositado em quartzo, com tratamento térmico em temperatura mais alta, ou seja, de 1000°C por 1 hora: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (picos localizados em 590, 595 e 600nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (picos localizados em 610 e 615nm), conforme observado na Figura 36.

A Figura 37 mostra o espectro de emissão para as pastilhas de SnO_2 dopadas com 2 e 4% de Eu, e tratamento térmico de 1000°C .

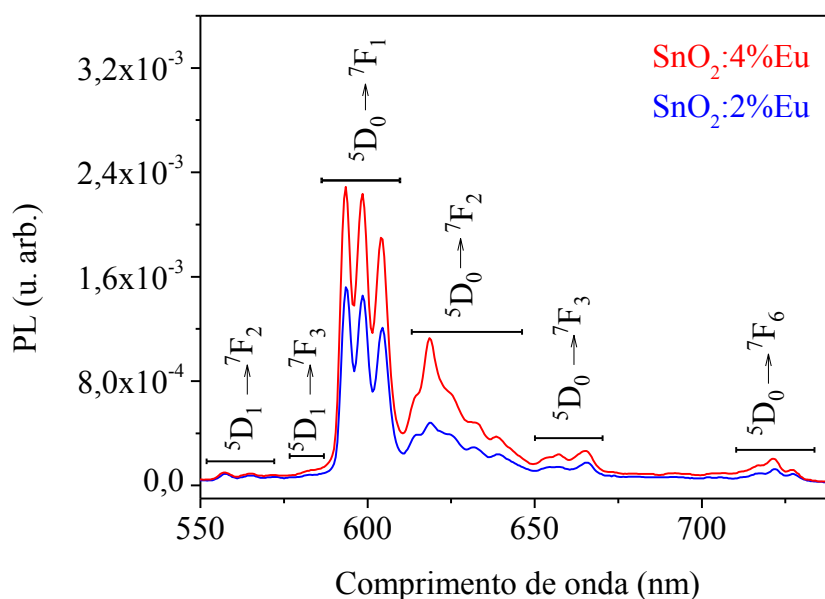


Figura 37: Espectro de fotoluminescência das pastilhas de SnO₂:2%Eu e SnO₂:4%Eu.

Excitação: linha 350nm do *laser* Kr⁺.

Os espectros de emissão das pastilhas de SnO₂ dopadas com Eu não apresentam banda larga, mas sim os picos de emissão característicos do Eu³⁺, sendo definidos bem mais claramente. Os picos estão localizados, aproximadamente, nas posições: 557, 565 e 572nm (transição ⁵D₁→⁷F₂), 583nm (transição ⁵D₁→⁷F₃), 593, 598 e 604nm (transição ⁵D₀→⁷F₁), 614, 618 e 625nm (transição ⁵D₀→⁷F₂), 633, 638 e 657nm (transição ⁵D₀→⁷F₃), e 716, 721 e 727nm (transição ⁵D₀→⁷F₆). Os picos referentes à transição (⁵D₀→⁷F₁) são os mais intensos, por isso é possível observá-los mais facilmente. É evidente que a amostra com maior porcentagem de dopante mostra picos mais intensos, mas todas as posições dos picos são mantidas, independente da concentração do dopante. Outra característica interessante é que a excitação com a linha de 350nm do laser Kr⁺ conduz à transição ⁵D₀→⁷F₁ como a mais intensa, ao contrário da excitação com o quarto harmônico de um laser Nd:YAG (266nm), para o mesmo tipo de amostra, de elevada dopagem com Eu³⁺, onde a transição ⁵D₀→⁷F₂ é a mais intensa. A razão de assimetria, definida pela razão entre as linhas (⁵D₀→⁷F₂)/(⁵D₀→⁷F₁), é muito menor no presente caso, indicando emissão dominante do íon excitado localizado em sítios simétricos, por exemplo Eu³⁺ substitucional para Sn⁴⁺ na rede de SnO₂ (BRITO et al., 1997; RIBEIRO; PULCINELLI; SANTILLI, 1992; MORAIS et al., 2002). Isso é bastante inesperado para amostras com dopagens tão altas como 2at.% e 4at.% de Eu³⁺ onde a baixa solubilidade (0,05-

0,06at.% (MATSUOKA; TOHDA; NITTA, 1983)) é responsável por uma concentração muito maior de Eu em sítios assimétricos, por exemplo, em íons localizados na superfície do grão. Isto pode ser explicado por uma excitação bastante eficiente de sítios simétricos fornecidos pela linha de 350nm do laser de Kr^+ , que é muito mais próximo ao *bandgap* do SnO_2 que a linha de 266nm, sendo responsável pela transferência de energia mais eficiente da transição banda-a-banda do SnO_2 aos íons substitucionais de Eu^{3+} . A banda larga não é mais observada neste caso, sendo provavelmente destruída pelo tratamento térmico à temperatura mais elevada. No entanto, para o filme tratado a mesma temperatura, ainda há a existência dessa banda larga, uma vez que provavelmente o arranjo nos filmes deve ser mais rígido, o que permite menor relaxação e difusão das espécies de oxigênio. Nos pós a temperatura deve proporcionar a difusão de espécies de oxigênio adsorvidas que recombinaem com vacâncias de oxigênio, diminuindo o número de vacâncias disponíveis para a transição de elétrons entre o nível doador ao nível aceitador formado por íons Eu^{3+} , o que estaria em bom acordo com a hipótese de Wang e colaboradores (WANG et al., 2005). Além disso, a recuperação da estrutura global fornecida pelo tratamento térmico em tempo maior e temperatura mais elevada, certamente está diminuindo o número de defeitos de rede, diminuindo a concentração dos centros luminescentes introduzidos não intencionalmente relatados por Kim e colaboradores (KIM; LEE; YOON, 2000).

6.3.3 Heterojunção GaAs/ SnO_2 :2%Eu

Na amostra da heterojunção GaAs/ SnO_2 :2%Eu, HET 2, foram realizadas medidas de absorção e transmitância óptica, sendo que os espectros podem ser conferidos na Figura 38.

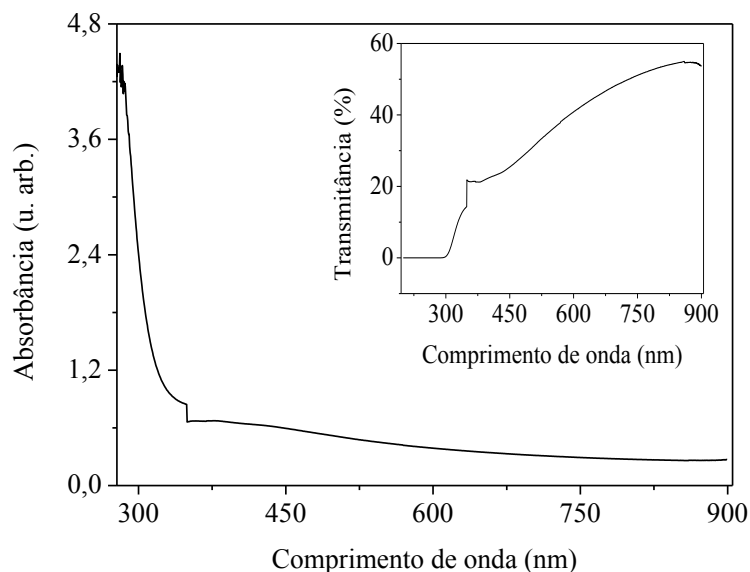


Figura 38: Absorbância óptica na amostra HET 2. **Detalhe:** Transmitância do mesmo filme.

O detalhe da Figura 38 mostra que a transmitância significativa da heterojunção ocorre a partir de 300nm, estando este valor abaixo dos filmes de GaAs 2 e acima de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$. Uma estimativa do *bandgap* foi feita considerando a heterojunção com *gap* indireto, uma vez que a heterojunção se apresentou quase totalmente transparente com pequenas regiões mais escuras, entretanto com o predomínio da transparência. Essa transparência é ocasionada pela camada mais externa da amostra, já que ela é característica do $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$. O valor encontrado foi 3,5eV. A Figura 39 mostra o resultado. Esse valor está entre os valores de *bandgap* do GaAs e $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$, tendo este o maior valor. O valor encontrado para o *bandgap* da heterojunção é bem próximo do valor para o filme de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$, 3,7eV. Na verdade, este é um resultado surpreendente, pois devido a absorção em menor energia (1,7eV) de GaAs, menor inclusive que o intervalo da região visível do espectro eletromagnético, a transparência da amostra deveria ser totalmente dominada pela camada deste material semiconductor. Porém, o tratamento térmico ou algum processo químico (durante a deposição de SnO_2) pode ter removido parte da camada de GaAs, justificando a alta transparência no visível.

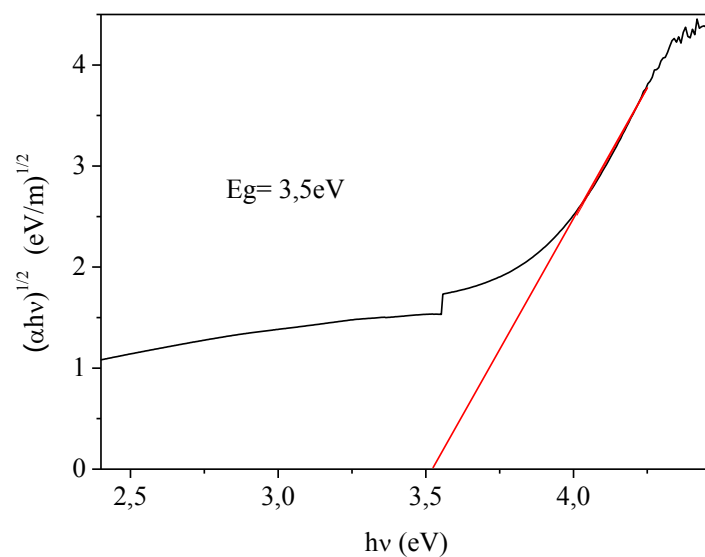


Figura 39: Estimativa do valor de *bandgap* para a amostra HET 2.

As Figuras 40 e 41 apresentam as curvas de absorbância em função do comprimento de onda para a heterojunção HET 3A e B, respectivamente.

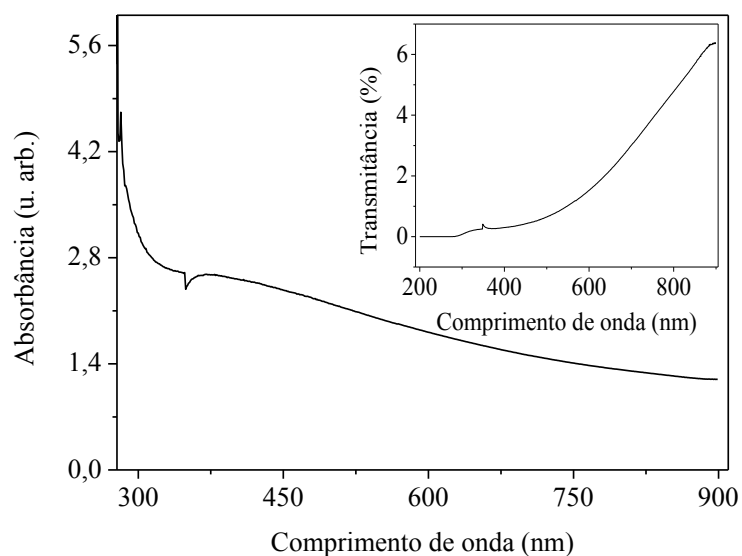


Figura 40: Absorbância óptica na amostra HET 3A. **Detalhe:** Transmittância do mesmo filme.

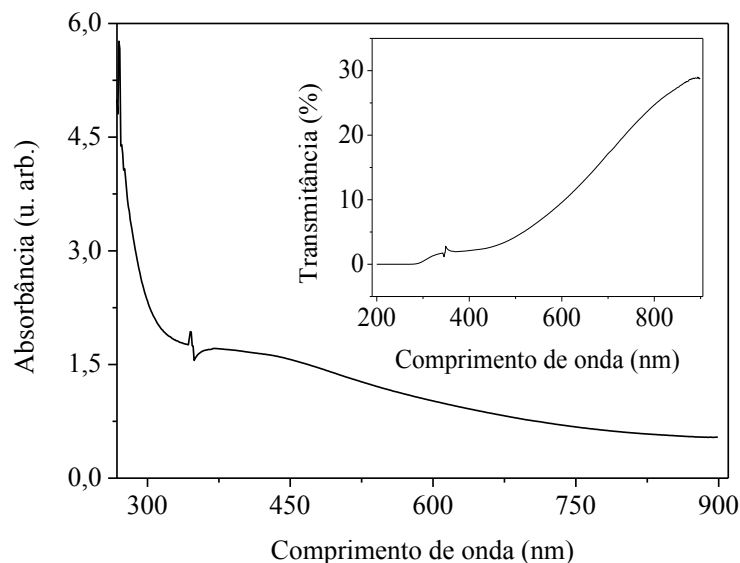


Figura 41: Absorbância óptica na amostra HET 3B. **Detalhe:** Transmitância do mesmo filme.

As Figuras 40 e 41 mostram que a transmitância é significativa a partir de 300nm. Através do espectro de absorção óptica a estimativa do *bandgap* foi feita, considerando que o valor do *bandgap* é referente à menor energia necessária para que um fóton incidente sobre um material, provoque a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução. A estimativa do *bandgap* das heterojunções, conforme aparece aqui, foi feita apenas para ajudar a avaliar as diferenças dessas amostras, já que visualmente elas se mostraram com transparência diferente. Levando em conta que nestas amostras a camada mais externa é de SnO₂, e que o comportamento de cada curva de absorção é semelhante ao de SnO₂:2%Eu, assumimos para esta estimativa a transição como indireta. Os valores de 2,5eV e 3,2eV (Figura 42), estão entre os valores já reportados de *bandgap* do GaAs e SnO₂:2%Eu (SZE; NG, 2007; TERRIER et al., 1997; RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). Esses valores podem estar relacionados ao fato de apesar de termos duas camadas de materiais diferentes, a transparência e, portanto, a absorbância, que é utilizada para o cálculo do *bandgap*, acaba sendo dominada pela mais espessa. A princípio a camada de GaAs deveria dominar as propriedades ópticas, por ter energia mais baixa (absorver em maior comprimento de onda), conforme já discutido. Porém elas são finas, pois acreditamos que durante a deposição da camada de SnO₂ parte do GaAs é evaporado. Então, ainda que as heterojunções apresentem aspectos praticamente espelhados como o GaAs, apresentam também uma certa transparência devido ao SnO₂:2%Eu, sendo esse o motivo a estimativa dos valores de *bandgap* serem intermediários entre os valores desses dois materiais.

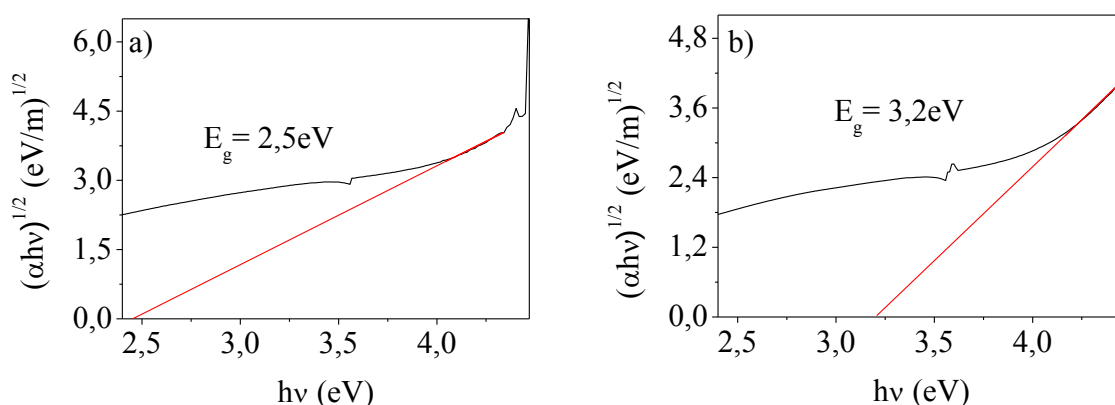


Figura 42: Estimativa do valor de *bandgap* para as amostras da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu. Tratamentos térmicos finais: **(a)** 200°C/1h e **(b)** 400°C/20min.

A Figura 43 mostra os espectros de fotoluminescência das amostras HET 3A e B, além de SnO₂ FF 1, esse último apresentado novamente para comparação com as outras duas amostras.

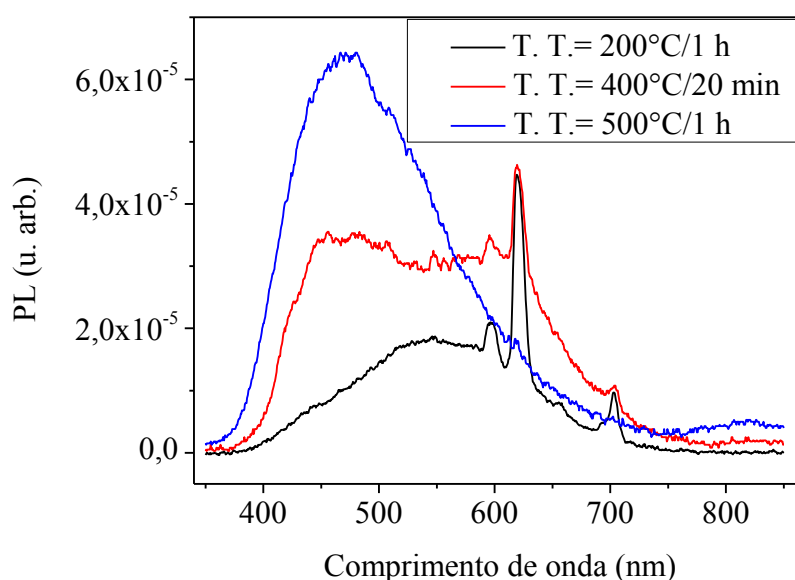


Figura 43: Espectro de fotoluminescência da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamentos térmicos de 200°C/1h e 400°C/20min, e do filme de SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 500°C/1h. Excitação: linha 350nm do *laser* Kr⁺.

Os espectros de fotoluminescência das amostras de heterojunção mostrados na Figura 43, com tratamentos térmicos diferentes, mostram a existência de uma banda larga além de alguns picos bem definidos. Essa banda larga tem o ponto de máximo no espectro com tratamento térmico de 200°C por 1 hora mais na região do verde (550nm), enquanto o pico da amostra com tratamento de 400°C por 20 minutos é mais deslocado para a região do azul (470nm). Observa-se também que com o aumento da temperatura do tratamento térmico há o aumento da intensidade no espectro. É possível identificar três transições bem definidas do Eu^{3+} nas duas heterojunções: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (em torno de 596nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (em torno de 618nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (em torno de 704nm). O espectro de emissão do filme fino de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ apresenta apenas uma banda larga intensa, em torno de 470nm, porém não permite identificar transições do Eu^{3+} como comentado anteriormente.

Uma nova série de quatro amostras dessa heterojunção tratadas em temperaturas diferentes na faixa de 300 a 500°C durante 1 hora, como tratamento final (amostras HET 1A, B, C e D), resulta em um espectro com a diminuição da intensidade da transição Eu^{3+} , e aumento da intensidade da banda larga de acordo com o aumento da temperatura (Figura 44). Além disso, com o aumento da temperatura do tratamento térmico essa banda larga se desloca para menores comprimentos de onda, ou seja, maior energia.

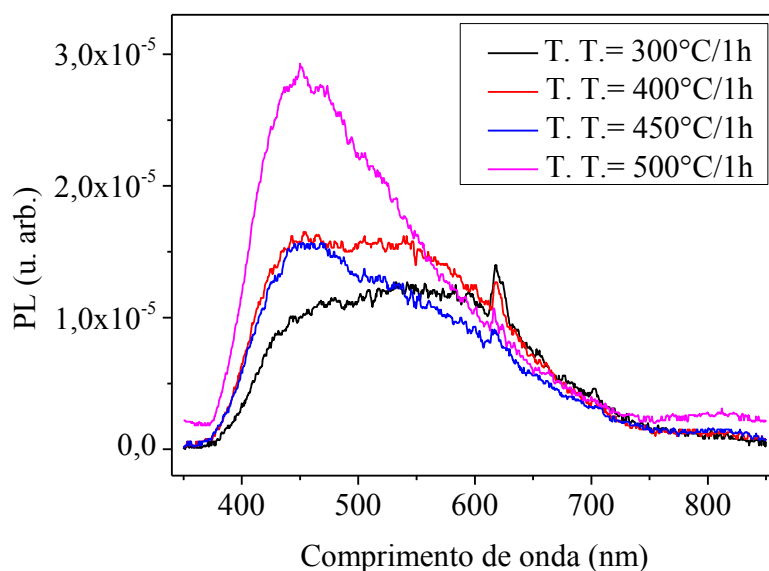


Figura 44: Fotoluminescência da heterojunção $\text{GaAs}/\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ com diferentes tratamentos térmicos. Excitação: linha 350nm do *laser* Kr^+ .

A Figura 44 também apresenta uma tendência das amostras HET 1A, B e C similar ao que ocorreu com as amostras HET 3A e B, e que também pode ser relacionada ao tamanho do cristalito (Tabela 4). Da mesma forma como o tamanho do cristalito aumenta na direção (101) com o aumento da temperatura de tratamento térmico, observa-se o deslocamento das bandas largas para energias mais altas na Figura 44. Para essas amostras, mais a amostra HET 1D há um pequeno pico característico da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (em torno de 618nm). Voltando à Figura 43, lembramos que a heterojunção com tratamento térmico de 200°C/1h apresenta um pico centrado em menor energia (maior comprimento de onda), enquanto que a heterojunção com tratamento térmico de 400°C/20min, o pico da banda larga desloca para energias maiores, já para o filme de SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 500°C/1h, o pico da banda larga é deslocado para energias ainda maiores. Considerando a direção (101), que é o pico mais intenso relacionado ao SnO₂, o tamanho do cristalito estimado para a heterojunção com tratamento de 200°C/1h é 7nm, e para a heterojunção com tratamento de 400°C/20min é de 11 nm (Tabela 3), e para a amostra de SnO₂:2%Eu com tratamento de 500°C/1h é de 16nm (Tabela 2). Observando todas essas emissões de fotoluminescência, onde de modo geral, o maior cristalito induz uma banda larga em maior energia, os resultados são diferentes do que se esperaria para bandas geradas a partir de confinamento quântico, já que cristalitos menores forçariam uma sobreposição das transições do *bulk* com energias próximas, transformando em uma transição única e intensa, de modo que a redução de tamanho da partícula deslocaria a emissão para energias maiores (ALIVISATOS, 1996). Em nosso caso, o deslocamento da emissão para energias maiores se dá com o aumento de tamanho do cristalito.

Os picos de luminescência mostrados neste trabalho podem ser separados em dois fenômenos distintos: (1) transições de Eu³⁺ que são observados somente nas amostras da heterojunção, quando tratadas em temperaturas baixas, (2) a banda larga, que é observada apenas em filmes. Essas situações são esquematizadas na Figura 45. Embora o tamanho do cristalito tenha influência em ambos os tipos de emissões, ela é bastante diferente. A Figura 45(a) mostra a diferença da transição da dominância do Eu³⁺ dependendo da localização do íon. Se o tamanho do cristalito é pequeno, o íon está localizado preferencialmente na camada limite do cristalito, como mostrado à esquerda no topo da Figura 45(a), e a emissão fotoluminescente é mostrada à direita, para a heterojunção com tratamento de 200°C/1h, com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ como dominante. Quando o cristalito cresce, os íons Eu³⁺ tornam-se localizados no interior dos cristalitos, substitucional para Sn⁴⁺, como visto à esquerda na parte inferior da Figura 45(a). Nesse caso, a estrutura de fotoluminescência é vista à direita, obtida para o filme de SnO₂

depositado em quartzo, com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como dominante. A temperatura de tratamento alta também permite a separação das linhas de emissão (YU et al., 2003). A Figura 45(b) mostra que com a diminuição do tamanho do cristalito, a energia do *bandgap* se torna maior (MAROTTI et al., 2006). No entanto, isso aumenta a desordem na vizinhança de defeitos, criando uma distribuição mais ampla de níveis de defeitos no interior do *bandgap*. Considerando que a banda larga pode ser gerada pela transferência entre vacâncias de oxigênio (doadores) e níveis de Eu^{3+} (aceitadores) (WANG et al., 2005), a maior distribuição de níveis causada pela vizinhança mais desordenada de ambos tipos de defeitos, pode levar a uma menor energia de transição para cristalitos menores, embora o *bandgap* é maior, como visto na Figura 45(b). Os valores de 2,8eV e 2,3 eV mostrados na figura, correspondem a energia dos picos da banda larga na fotoluminescência das amostras SnO₂ FF 2 e HET 3A.

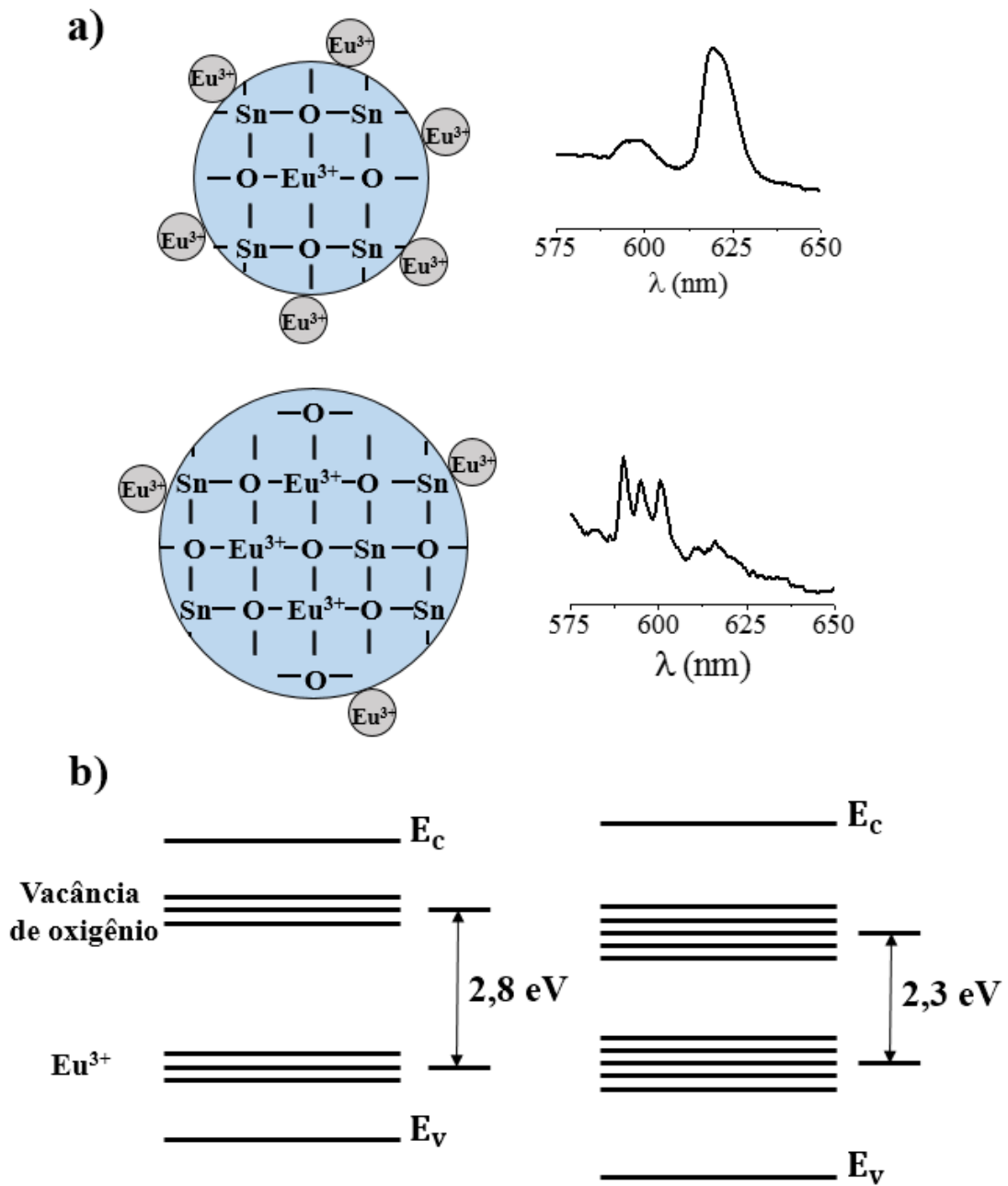


Figura 45:(a) Íons Eu^{3+} localizados preferencialmente na superfície de cristalitos (topo), e a estrutura da fotoluminescência é mostrada à direita, para a heterojunção tratada a $200^\circ\text{C}/1\text{h}$ (amostra HET 3A); ou íon Eu^{3+} localizado preferencialmente no meio do cristalito maior (parte inferior), e a fotoluminescência para filme de SnO_2 em quartzo (direita). (b) À esquerda, diagrama da banda de energia para filme de SnO_2 em quartzo, e à direita, diagrama da banda de energia para a heterojunção HET 3A.

Filmes finos com unidades básicas de nanocristalitos de SnO₂ crescidos em substratos InP (100) tipo-p, levam ao aparecimento de um pico dominante no espectro de luminescência, observado próximo a 3,13eV (KIM; LEE; YOON, 2000). Nenhuma explicação precisa, no entanto, foi encontrada, desde que isso poderia ser devido aos centros luminescentes na matriz SnO₂, tais como nanocristais, ou defeitos no filme de SnO₂. Considerando que a posição do pico não muda com a temperatura, existe uma série de razões possíveis para a luminescência, como os defeitos ou grãos nanocristalinos (confinamento quântico), ou níveis de defeitos associados com vacâncias de oxigênio ou átomos intersticiais de estanho, resultantes das dimensões nanométricas do filme de SnO₂. Espectros de PL também foram reportados com intenso pico no UV-violeta em 390nm (cerca de 3,18eV), e um pequeno patamar em 430nm (cerca de 2,88eV), juntamente com um pico largo em 520nm (cerca de 2,38eV) (WANG et al., 2005). Em óxidos policristalinos, as vacâncias de oxigênio são conhecidas como sendo o defeito mais comum e, além disso, os íons de oxigênio difundidos recombinaem com as vacâncias de oxigênio, diminuindo a concentração de vacâncias de oxigênio. Foi verificado um pico na região UV-violeta do espectro eletromagnético, em atmosfera ambiente, após a amostra ser tratada termicamente (WANG et al., 2005), o que significa que a diminuição do número de vacâncias de oxigênio não conduz a diminuição da intensidade do pico na região UV-violeta. Isso mostra que as vacâncias de oxigênio sozinhas não desempenham um papel importante na origem desse pico na região UV-violeta.

Observando as Figuras 35, 36, 37, e 43 uma conclusão que pode ser tirada é de que a banda larga é uma característica de filmes. Além disso, a transição dominante do Eu³⁺ muda, já que para o pó a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é a mais intensa, ao contrário da fotoluminescência para os filmes da heteroestrutura depositados em baixa temperatura (Figura 43), onde a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é a mais intensa. Observando cuidadosamente a Figura 43 parece que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ diminui para uma temperatura mais elevada, então, pode ser postulado que ela muda em alguma temperatura para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é a dominante para o filme de SnO₂:2%Eu depositado em substrato de quartzo. O pico da banda larga em 445nm da amostra SnO₂ FF 2, preserva a tendência para o deslocamento para o azul observado para as fotoluminescências das heteroestruturas (Figuras 43 e 44). Em relação aos difratogramas (Figuras 16 e 17) das amostras tratadas à mesma temperatura (1000°C) pode-se observar que para pós, os picos relacionados ao plano (110) é o mais intenso, enquanto que para o filme o pico mais intenso é relacionado ao plano (101). Esta mudança está provavelmente relacionada

com o aparecimento da banda larga no filme e não no pó, o que carece de mais investigação no futuro.

Considerando as Tabelas 2 e 3 para a estimativa do tamanho do cristalito, e tomando a direção (101), que é a mais intensa para os filmes de SnO_2 , pode ser verificado que com o aumento da temperatura de tratamento há uma tendência do aumento do tamanho do cristalito. O tamanho do cristalito varia de 7nm para $\text{GaAs/SnO}_2\text{:2\%Eu}$, tratado em 200°C , para 22nm para o pó de $\text{SnO}_2\text{:2\%Eu}$, tratado em 1000°C . Comparando os espectros mostrados nas Figuras 35, 36, 37 e 43 com o tamanho do cristalito avaliado na direção (101), é possível identificar um aumento no tamanho do cristalito com o deslocamento do pico da banda larga para altas energias (baixos comprimentos de onda), no caso dos filmes. Porém, a banda larga desaparece para o maior tamanho de cristalito que foi encontrado para o pó de $\text{SnO}_2\text{:2\%Eu}$. Apesar do tamanho pequeno dos blocos constituintes (cristalitos) indicar um confinamento quântico, o comportamento esperado para o confinamento é que cristalitos menores forçariam a emissão para energias mais elevadas (ALIVISATOS, 1996), em oposição ao que foi observado neste trabalho. Então, a explicação mais plausível é que a diminuição do número de vacâncias disponíveis para a transição de elétrons entre o nível doador e o nível aceitador formado por íon de Eu^{3+} , faz com que a banda larga desapareça para o caso do pó, já que o filme depositado em quartzo não respeita essa regra.

A amostra da heterojunção HET 3B foi submetida a análise de EDX em toda a superfície da amostra, conforme mostrado na seção 6.2. O EDX na superfície realizado, considerando as grandes partículas observadas na superfície da amostra, sugere a possível existência de regiões de Eu concentrados, como mencionado anteriormente, sendo que o EBSD corroborou essa hipótese, uma vez que apenas na heterojunção é possível observar áreas com possíveis concentrações de Eu. Isso é uma explicação plausível para os dados de fotoluminescência, porque a existência de regiões concentradas de Eu levaria a excitação seletiva pelo *laser* Kr^+ , emitindo as bandas observadas. Isso também estaria de acordo com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ como a mais intensa para as heteroestruturas, desde que essa transição é característica dos íons de Eu^{3+} , localizados em sítios preferencialmente assimétricos. A dominância da transição do Eu de sítios assimétricos está em muito bom acordo com a desordem da superfície.

A luminescência do óxido dopado com Eu, sob a forma de filmes finos, é um formato bastante conveniente, proporcionando acessibilidade para a construção e funcionamento de dispositivos luminescentes e eletroluminescentes, o que não acontece com o material na forma de pó. A combinação com o GaAs na forma de filmes de heterojunção proporciona uma emissão

interessante, quando tratados termicamente em baixas temperaturas, a qual não foi observada a partir de filmes dopados com Eu de forma isolada. Embora, a transição também tenha sido observada para o filme de SnO_2 depositado em substrato de quartzo, foi necessária uma temperatura de tratamento bem mais alta, e um substrato muito mais caro, tornando o processo de produção de filmes fotoluminescentes inviável.

6.4 Propriedades elétricas

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos referentes ao comportamento elétrico de filmes finos de GaAs, e heterojunção GaAs/ SnO_2 :2%Eu. A investigação elétrica em filmes finos de SnO_2 já vem sendo bastante abordada em nosso grupo de pesquisa (FLORIANO, 2012; MORAIS et al, 2010; PINEIZ et al., 2010; PINHEIRO, 2008; RAVARO, 2013), assim foram priorizadas as medidas em filmes finos de GaAs e da heterojunção. A caracterização elétrica foi feita através de medidas de resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$), de corrente elétrica em função da tensão aplicada em diferentes temperaturas ($I \times V \times T$), com excitação ou não de diferentes fontes monocromáticas de luz.

6.4.1 Filmes finos de GaAs

O filme de GaAs 2 com contato de In foi submetido a medidas de corrente elétrica em função da tensão, no escuro, para diferentes temperaturas (50K, 150K, 200K, 250K e 299K), ($I \times V \times T$). A Figura 46 traz essas medidas, além da avaliação da resistividade elétrica para essas temperaturas ($\rho \times T$), no detalhe.

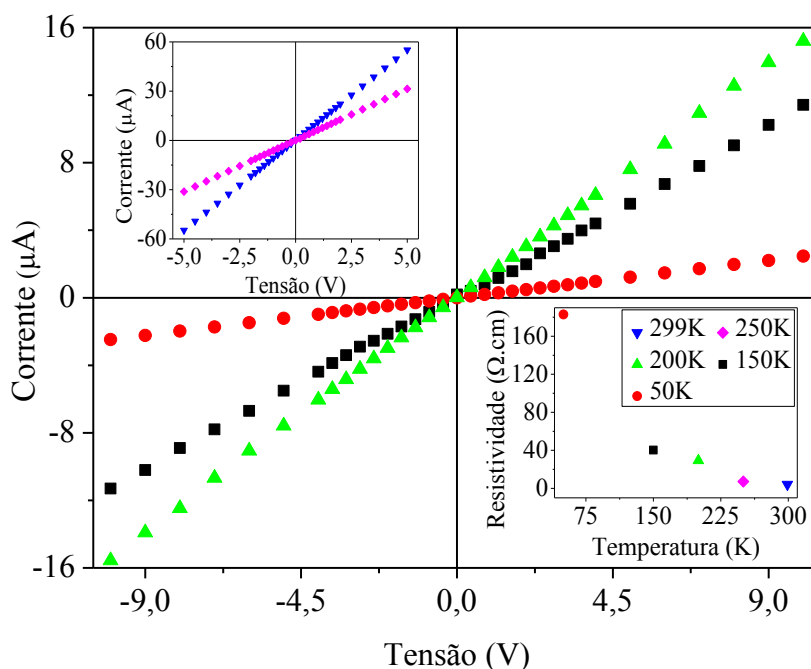


Figura 46: Valores de corrente elétrica em função da tensão em diferentes temperaturas ($I \times V \times T$), medido no escuro, para a amostra GaAs 2 com contato de In. **Detalhes: Superior:** Mesmo tipo de medida para intervalo menor de tensão, em outras temperaturas; **Inferior:** Resistividade elétrica em função da temperatura ($\rho \times T$).

A caracterização elétrica, no escuro, permitiu a verificação do abaixamento da corrente elétrica, de acordo com a diminuição da temperatura para um mesmo intervalo de variação de tensão (para variações de -10,0 a 10,0V e de -5,0 a 5,0V). Foi possível verificar que para a mesma variação de tensão a corrente elétrica possui valores menores para temperaturas menores, o que significa que a resistividade cresce com o abaixamento de temperatura, um comportamento típico de um semicondutor, o que pode ser confirmado no detalhe inferior da Figura 46. Observa-se que a maior diminuição da resistividade ocorre entre 50 e 150K. O contato de índio na amostra GaAs 2 revelou-se ôhmico (linear) para todas as temperaturas investigadas, como pode ser visto nessa figura.

A resistência elétrica em função da temperatura também foi aferida. A Figura 47 mostra este resultado para o intervalo de 39 a 300K, medida em intervalos de 3K. Uma curva foi feita no escuro e outra teve fotoexcitação antes da subida de temperatura, com quatro pulsos de 90s cada, a partir de um LED de InGaN (valor médio do comprimento de onda = 450nm), em 38,5K.

Esta fonte de luz foi escolhida, pois tem o comprimento de onda na faixa de absorção óptica da amostra (ver Figura 29), ou seja, acima do *bandgap* de GaAs, além de possuir boa intensidade.

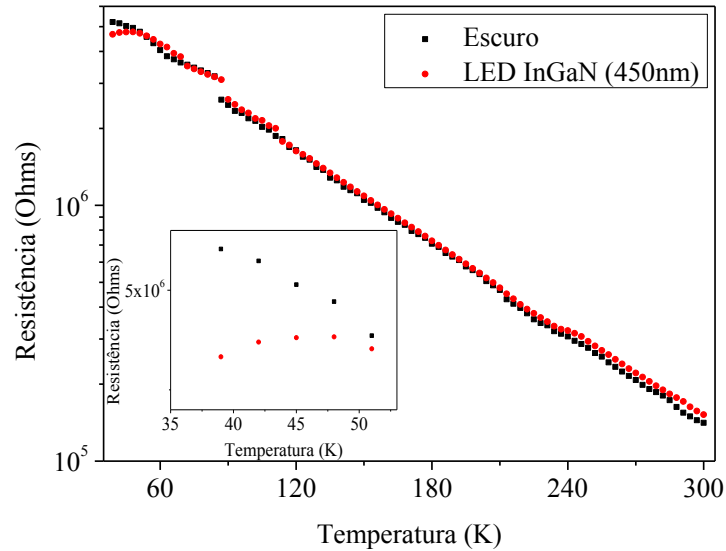


Figura 47: Valor da resistência elétrica em função da temperatura para a amostra GaAs 2.

Detalhe: Intervalo de 35 a 53K, para melhor visualização.

A diminuição da resistência elétrica em função do aumento da temperatura ocorreu abruptamente, tanto no escuro quanto com os pulsos de *LED*. Pequenas diferenças podem ser verificadas pela incidência de luz, principalmente no valor da resistência inicial à temperatura de 39K (ver detalhe), sendo que quando o filme foi iluminado pelo *LED*, este valor foi menor do que o valor no escuro, a resistência ainda aumentou por um curto intervalo de temperatura, no entanto, voltou a diminuir, encontrando a curva de resistências no escuro. Isso mostra que, apesar da diminuição ser pequena, essa fonte de luz tem alguma influência neste material.

6.4.2 Heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu

A caracterização elétrica da heterojunção HET 2, foi feita através de medidas de resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$), de acordo com o que foi explicado na seção 5.4. A Figura 48 mostra esses resultados.

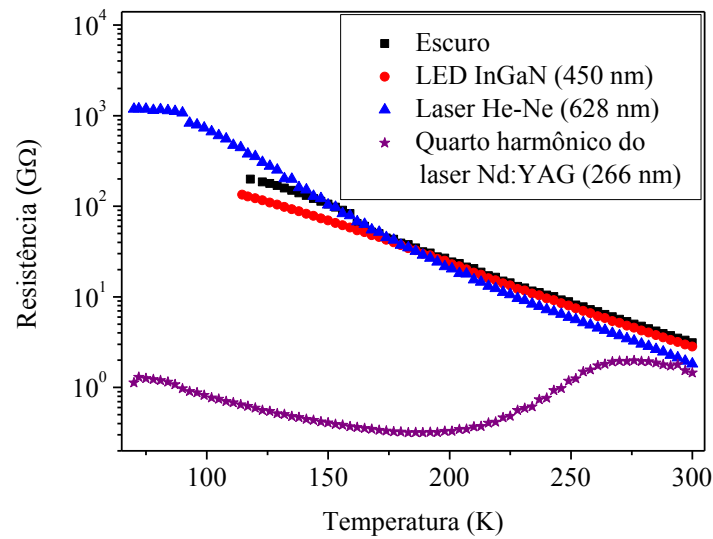


Figura 48: Resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$) para a amostra HET 2.

Para as medidas de resistência elétrica em função da temperatura com excitação das fontes monocromáticas de luz, mostradas na figura 48, primeiramente abaixou-se a temperatura, em seguida a amostra foi iluminada por 6 minutos com a fonte de luz, sendo que no caso do *LED* foram quatro pulsos de 90 segundos cada. Após remoção da iluminação, a amostra foi aquecida lentamente no escuro, com taxa de 6K/min. É possível verificar que a diminuição da resistência elétrica foi semelhante para as medidas realizadas sem excitação ou com a iluminação prévia do *laser* He-Ne e do *LED* InGaN. A iluminação com o *LED* de InGaN diminuiu a resistência da amostra, como esperado, já a iluminação com o *laser* de He-Ne proporcionou um valor de resistência maior que as outras duas medidas até 145K, para a medida realizada sem excitação prévia, e 175 K para a iluminação do *LED*. Por outro lado, os valores da resistência elétrica para a medida com iluminação do quarto harmônico do *laser* de Nd:YAG (266nm), foram fortemente diminuídos em comparação com as outras medidas, pois a energia de excitação dessa fonte (4,66eV) é acima do *bandgap* do SnO₂, camada mais externa, assim, tanto elétrons do nível de defeito quanto os elétrons da banda de valência (geração pares elétron-buraco) são promovidos para a banda de condução. O valor da resistência elétrica em 300K, contudo, para as quatro medidas são semelhantes, ou seja, sempre volta para o valor da temperatura ambiente, o que é uma forte característica da heterojunção, pois se este comportamento fosse simplesmente da camada de SnO₂ (mais externa), o *laser* de 266nm

(energia acima do *bandgap* de SnO_2) teria um efeito que duraria dias para que o valor voltasse ao valor inicial, obtido na temperatura ambiente.

Através da Figura 49 é possível determinar a energia de ativação (E_a) para o nível mais profundo, ionizado nas proximidades da temperatura ambiente, da heterojunção. O valor encontrado foi cerca de 141 meV, estando este valor em bom acordo com o segundo nível de ionização de vacâncias em SnO_2 (SAMSON; FONSTAD, 1973). Assim, acredita-se que o transporte elétrico seja determinado pela camada de SnO_2 , já que os valores de resistência da amostra são muito altos. O filme de SnO_2 apresenta alta compensação de carga, devido a dopagem com Eu^{3+} , que se trata de um aceitador e portanto recombina com os elétrons advindos da matriz SnO_2 , que é naturalmente do tipo-n (Morais, 2008), devido às vacâncias de oxigênio, que são doadores neste material. O intervalo de temperatura considerado neste gráfico refere-se ao intervalo de temperatura mais alto medido, ou seja, próximo da temperatura ambiente. O valor da energia de ativação foi determinado pela reta tangente para um intervalo pequeno de temperatura, na qual K_c (ver seção 5.4) pode ser assumida como constante (PINEIZ, 2009). Neste caso, apenas a energia referente ao defeito com nível mais profundo (em relação ao nível da banda de condução) é obtido.

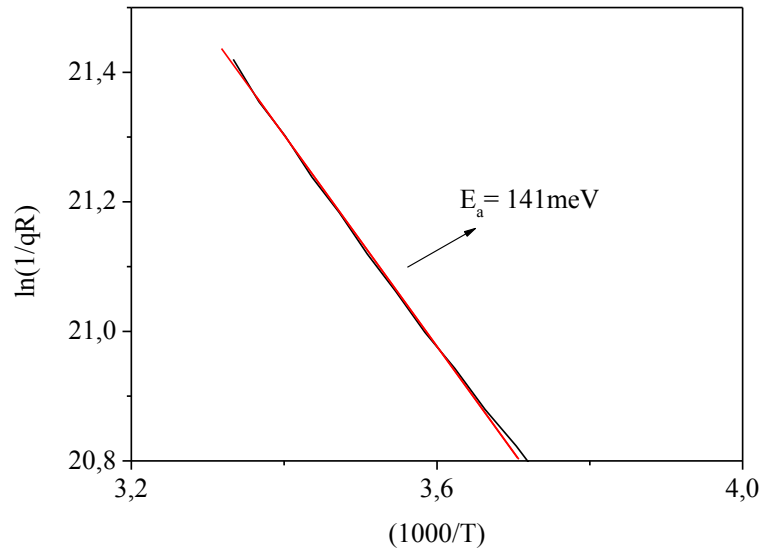


Figura 49: Valor da energia de ativação para a amostra HET 2.

Medidas de corrente elétrica em função da tensão ($I \times V$), sob incidência de luz de vários comprimentos de onda, na temperatura fixa de 70K, foram realizadas. A Figura 50 mostra estes

resultados. Para que se pudesse ampliar o efeito de cada fonte de excitação separadamente, apenas a parte positiva foi graficada na Figura 50, em escala logarítmica.

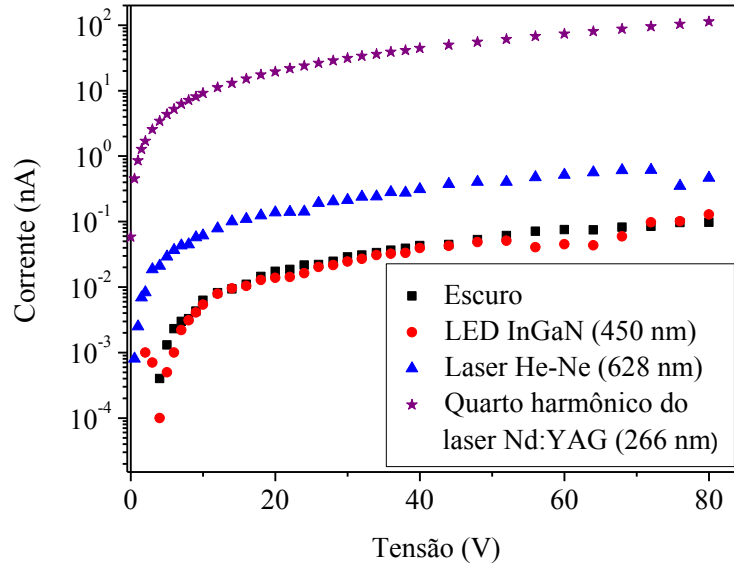


Figura 50: Medidas de corrente elétrica em função da temperatura ($I \times V$) em 70K para a amostra HET 2.

A iluminação com cada fonte de luz monocromática foi feita antes do início da medida. A temperatura foi abaixada para um valor determinado (70K, no caso da Figura 50), e então, a amostra foi iluminada por 6 minutos com um dos *lasers*, ou com quatro pulsos de 90 segundos cada no caso do *LED*, em seguida iniciou-se a medida. A corrente elétrica teve maior influência do quarto harmônico do *laser* Nd:YAG (266nm), seguida do *laser* de He-Ne. Este comportamento é similar ao observado para as medidas de ($R \times T$), conforme mostrado na Figura 48. A iluminação do *LED* de InGaN proporcionou um comportamento parecido com a medida realizada no escuro. A mesma aferição foi realizada para a temperatura de 190K. A Figura 51 mostra esses resultados.

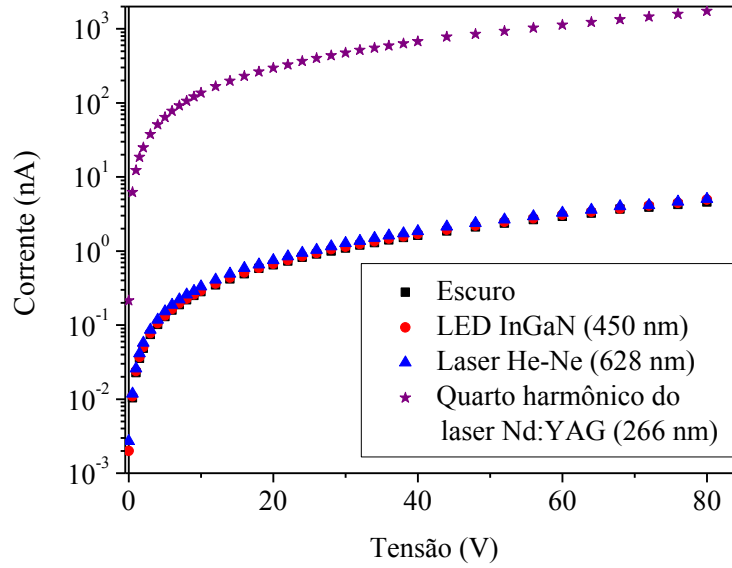


Figura 51: Medidas de corrente elétrica em função da tensão ($I \times V$) em 190K para a amostra HET 2.

É possível observar, mais uma vez, que a iluminação do quarto harmônico do *laser* Nd:YAG (266nm) proporcionou maior aumento no valor da corrente quando comparada com a medida feita no escuro. A iluminação das outras fontes de luz resultou em um pequeno aumento da corrente em relação aos valores do escuro, tendo o *laser* He-Ne uma influência um pouco maior do que o *LED* InGaN, neste caso (190K).

O quarto harmônico do *laser* Nd:YAG (266nm) possui uma energia de 4,66eV, sendo maior que dos *bandgaps* de GaAs e de SnO₂:2%Eu, levando à ionização de centros de carga e geração de pares elétron-buraco na camada mais externa (SnO₂), o que justifica o grande aumento de corrente. O *laser* He-Ne possui a energia de 1,97eV, valor maior que a energia do *bandgap* de GaAs e menor do que do SnO₂:2%Eu, enquanto que a energia do *LED* InGaN é 2,75eV, tendo a mesma situação do *laser* He-Ne, com relação aos *bandgaps* da amostra da heterojunção.

A Figura 52 mostra a curva de corrente elétrica em função da temperatura ($I \times T$), para uma tensão aplicada de 20,0V, na heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu (amostras HET 3A e B), assim como a avaliação das energias de ativação do nível mais profundo, avaliado nas proximidades da temperatura ambiente.

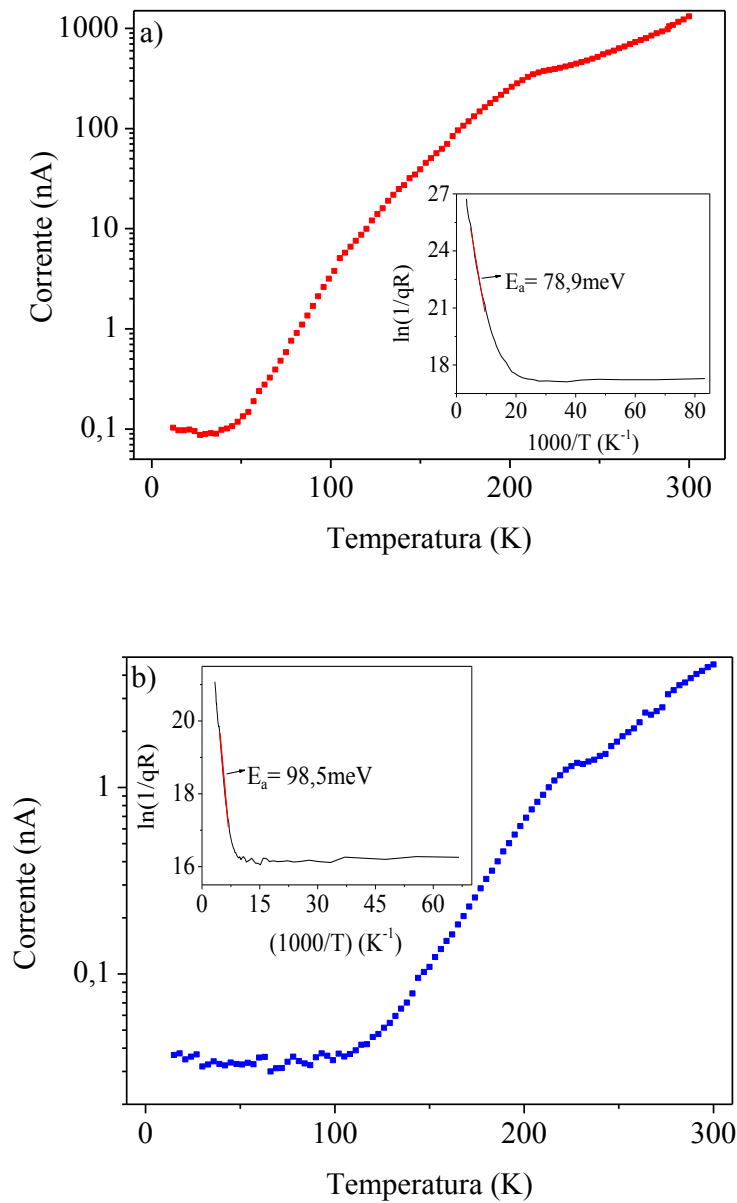


Figura 52: Corrente elétrica em função da temperatura ($I \times T$) para a heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu: **(a)** HET 3A e **(b)** HET 3B. **Detalhe:** Avaliação da energia de ativação do nível mais profundo.

Analisando a Figura 52, observa-se que o valor da corrente elétrica para a amostra HET 3A é muito mais elevado, quando comparada com a amostra HET 3B, diferindo na ordem de grandeza de micro para nanoampère. A energia de ativação dos níveis profundos da heteroestrutura tratada termicamente a 200°C é de 78,9meV, enquanto que para a heteroestrutura tratada a 400°C é de 98,5meV. A diferença no valor da energia de ativação pode

explicar a diferença da ordem de grandeza da corrente elétrica para as duas amostras. Como a amostra HET 3B possui um valor de energia de ativação maior, ou seja, maior dificuldade em ionizar defeitos e excitar elétrons para a banda de condução, e como nas duas heterojunções foi aplicada a mesma tensão, 20,00V, a amostra HET 3A apresenta um valor maior de corrente elétrica, quando comparada com a amostra HET 3B. A Figura 53 mostra a curva de resistividade elétrica em função da temperatura ($\rho \times T$) para essas duas amostras. Nela é possível perceber que apesar da grande diferença na ordem de dimensão dos valores da resistividade, as curvas têm comportamentos qualitativamente similares. A heterojunção com tratamento térmico de 200°C/1h tem uma variação mais ampla do valor da resistividade, ou da corrente elétrica na Figura 52, para o intervalo de temperatura.

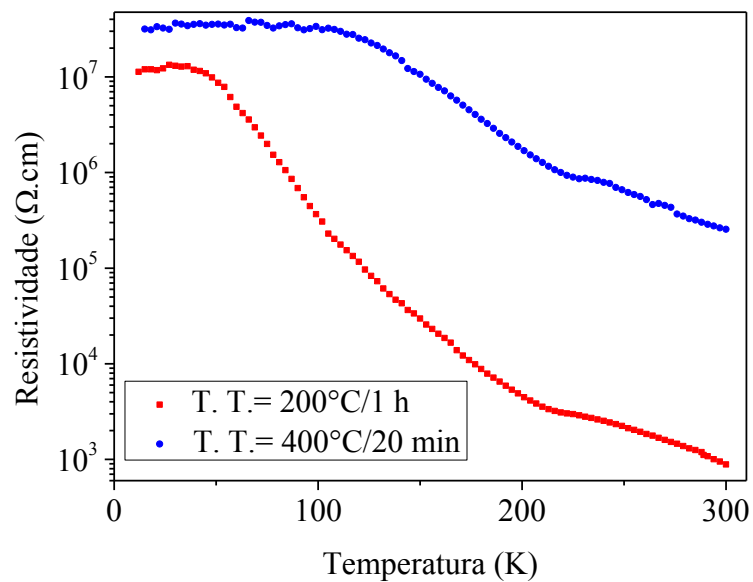


Figura 53: Valor da resistividade elétrica em função da temperatura ($\rho \times T$) para as amostras HET 3A e B.

A Figura 54 mostra a corrente elétrica em função da tensão aplicada em diferentes temperaturas ($I \times V \times T$), 70, 130, 190 e 250K, na amostra HET 3A.

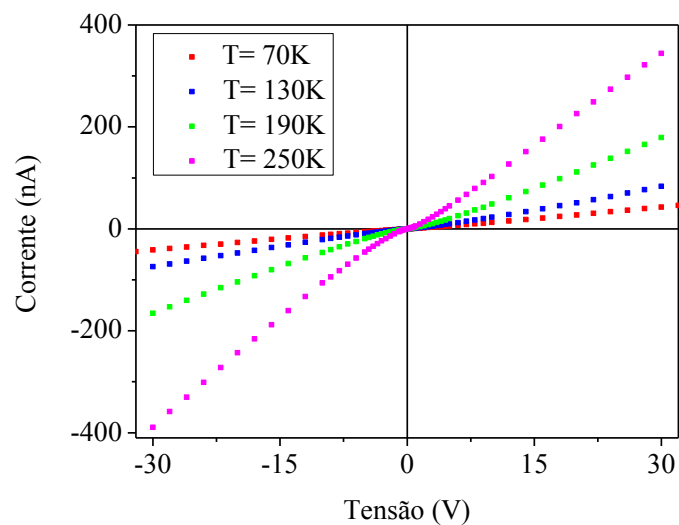


Figura 54: Corrente elétrica em função da tensão aplicada em diferentes temperaturas ($I \times V \times T$) na amostra HET 3A.

A Figura 55 mostra a curva de corrente elétrica em função da tensão aplicada ($I \times V$), em temperatura ambiente, para a amostra HET 3A. No detalhe dessa figura a mesma curva ($I \times V$) para a amostra HET 3B.

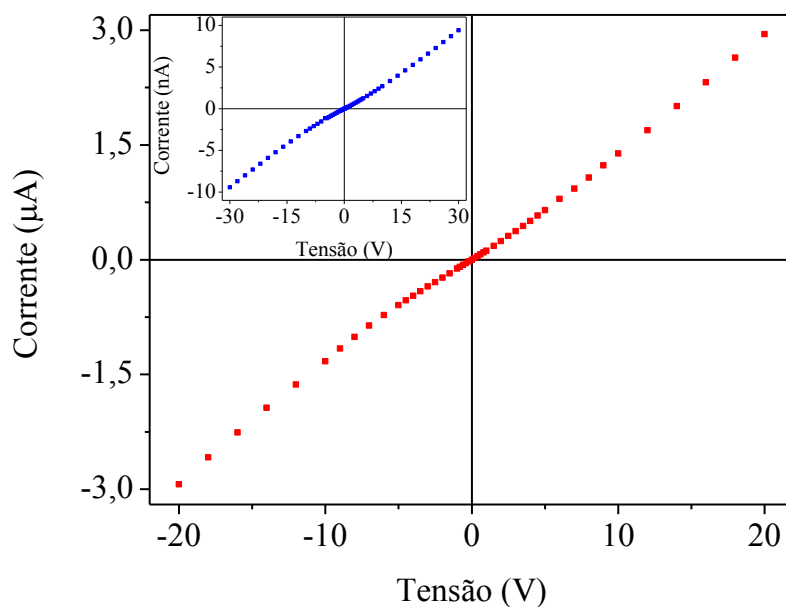


Figura 55: Corrente elétrica em função da tensão aplicada em temperatura ambiente ($I \times V$) na amostra HET 3A. **Detalhe:** A mesma curva ($I \times V$) para a amostra HET 3B.

Observando as Figuras 54 e 55 vê-se que o contato elétrico de alumínio é quase ôhmico, porém existe uma pequena tendência de retificação. A corrente elétrica na amostra HET 3A é menor de acordo com a diminuição da temperatura, como mostrado na Figura 54, para um mesmo intervalo de tensão aplicada.

Para complementação das medidas de caracterização elétrica, o APÊNDICE A traz as primeiras medidas de decaimento da corrente fotoexcitada nas amostras HET 3A e B. Experimento que é proposto para continuidade futura deste tipo de caracterização.

7 CONCLUSÕES

O trabalho realizado aqui teve como objetivo principal compreender o comportamento da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, para que o mesmo pudesse ser aproveitado em dispositivos opto-eletrônicos. Para isso foram mostrados os principais resultados envolvendo as análises das propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas de filmes finos de GaAs e SnO₂:2%Eu, depositados de modo isolado, além da própria heteroestrutura.

Os difratogramas de raios-X para filmes de GaAs, depositados por evaporação resistiva, mostraram que este se cristaliza com estrutura cúbica, enquanto que os filmes finos, depositados por *sol-gel-dip-coating*, e xerogéis de SnO₂:Eu³⁺ apresentaram estrutura do tipo rutilo e fase cassiterita. Verificou-se que a cristalinidade das heterojunções aumentou em função da temperatura de tratamento térmico final, ou seja, baseando-se nos picos característicos de SnO₂, pode-se observar melhora na cristalização da camada mais externa, que é o SnO₂, deixando o GaAs praticamente inalterado.

As análises de MEV e de EDX mostraram, no geral, que existem regiões, que foram aqui chamadas de “bolas”, que são responsáveis por concentrar o Eu, o que pode ser corroborado com a imagem de campo geral na amostra HET 3B, pois esta permitiu observar que a distribuição de Eu na amostra, apesar de ocorrer por toda a superfície, não é homogênea, havendo regiões com maior concentração de Eu, enquanto que em outras regiões não há a presença de Eu. Esse fenômeno ocorre somente na heterojunção conforme confirmado pelas medidas de EBSD. Assim, a formação da heterojunção possibilitou essa concentração de Eu em pequenas regiões, as quais provavelmente são responsáveis pela eficiência na emissão do Eu³⁺.

Os espectros de fotoluminescência para a heterojunção mostraram bandas características de Eu³⁺, além de uma banda larga, cujo máximo se desloca de acordo com o tratamento térmico realizado na amostra, em bom acordo com o aumento do tamanho do cristalito na direção (101) do SnO₂. Esses máximos se deslocam do vermelho, passando pelo azul até chegar ao violeta, para tratamentos de 200°C, 400°C e 500°C, respectivamente. Três transições do Eu³⁺ são claramente identificadas: a emissão ⁵D₀→⁷F₁ (590nm), ⁵D₀→⁷F₂ (615nm), e a emissão ⁵D₀→⁷F₄ (700nm). Assim, se o tamanho do cristalito é pequeno, o íon está localizado preferencialmente no contorno do cristalito, sendo a transição dominante do Eu, entre ⁵D₀→⁷F₂ (615nm). Quando o cristalito cresce, os íons Eu³⁺ tornam-se localizados no interior dos cristalitos, substitucional

para Sn^{4+} , sendo a transição dominante do Eu, entre $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590nm). Para os xerogéis, com tratamento de 1000°C cada, observou-se que a banda larga desaparece, e vários outros picos característicos da transição do Eu^{3+} aparecem. A explicação para o deslocamento da banda larga também deve estar relacionada com o tamanho do cristalito. Com a diminuição do tamanho do cristalito, a energia do *bandgap* torna-se maior, aumentando a desordem na vizinhança de defeitos, criando uma distribuição mais ampla de níveis de defeitos no interior do *bandgap*. A maior distribuição de níveis causada pela vizinhança mais desordenada de ambos tipos de defeitos, leva a uma menor energia de transição para cristalitos menores, embora o *bandgap* é maior.

A caracterização elétrica nas heterojunções permitiu verificar o desempenho da junção formada por esses dois semicondutores (GaAs e SnO_2 , este dopado com Eu^{3+}), já que o objetivo do trabalho é contribuir para a produção de dispositivos, tais como um dispositivo eletroluminescente. Para a amostra HET 2 observou-se que a diminuição da resistência elétrica foi semelhante para as medidas realizadas no escuro, e com iluminação do LED de InGaN e do laser de He-Ne. Os valores de resistência elétrica para a medida com iluminação do quarto harmônico do laser de Nd:YAG (266nm), foram fortemente diminuídos em comparação com as outras medidas, já que a energia de excitação (4,66eV) é um pouco acima do *bandgap* do SnO_2 (camada mais externa). Assim, tanto elétrons do nível de defeito, quanto elétrons da banda de valência (geração de pares elétron-buraco) são promovidos para a banda de condução. O valor da resistência elétrica em 300K, contudo, é semelhante para as quatro medidas. A amostra HET 3A mostrou ter a corrente elétrica muito mais elevada do que a amostra HET 3B (diferença na ordem de grandeza de micro para nanoampère), o que deve estar relacionado à energia de ativação de 78,9meV e 98,5meV, para as amostras HET 3A e HET 3B, respectivamente, já que as temperaturas de tratamento térmico dessas duas amostras são diferentes. A heterojunção HET 3B possui temperatura de tratamento maior (400°C/20min), o que resultou em maior cristalinidade da amostra.

Sintetizando todos os resultados obtidos, pode-se dizer que este trabalho procura apresentar uma caracterização consistente a respeito dos filmes finos de SnO_2 e GaAs, e também a investigação da heterojunção GaAs/ SnO_2 :2%Eu, principalmente resultados referentes à fotoluminescência de heterojunção, que se trata de uma novidade no caso de filmes finos. Os resultados de fotoluminescência e a caracterização elétrica estimulam a produção de um dispositivo eletroluminescente, pois a formação da heterojunção permitiu observar a emissão de transições características do Eu^{3+} , o que não foi possível apenas com o filme fino

isolado de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ em substrato de vidro. A caracterização elétrica da heterojunção mostrou aumento da condutividade (diminuição da resistência elétrica) através de excitação com fontes de luz monocromáticas. A excitação com fonte de luz monocromática leva as grandezas resistência ou corrente, de volta ao valor inicial que elas apresentavam antes da excitação, o que é também um resultado interessante para a produção desses dispositivos eletroluminescentes, no que concerne a reprodutibilidade dos dados.

8 PERSPECTIVAS

A continuidade do trabalho apresentado traz inúmeras possibilidades futuras, relacionadas com a investigação aprofundada das propriedades ópticas e elétricas das heteroestruturas GaAs/SnO₂:2%Eu. Assim, o esclarecimento e enriquecimento das hipóteses propostas neste trabalho podem ser feitos, priorizando o mecanismo da emissão de fotoluminescência nas heterojunções, já que nessa junção há a concentração de Eu em determinadas regiões da amostra, o que favorece a luminescência. Isso pode ser aprimorado, por exemplo, com medidas usando radiação Sincrotron, as quais já estão agendadas para o período de 15 a 19 de junho desse ano no LNLS, Campinas. O conhecimento das propriedades elétricas e de emissão da heterojunção é fundamental para a construção de dispositivos eletroluminescentes, assim como a confecção de um dispositivo combinando GaAs/SnO₂/camada isolante, que pode ter tanto propriedades de interação com luz, como de transistor transparente, com alta mobilidade no canal de condução. O Projeto de Pesquisa de Doutorado intitulado “Combinação de semicondutores óxidos e GaAs, na forma de filmes finos, para confecção de dispositivos opto-eletrônicos”, almeja contribuir e avançar ainda mais na continuidade das descobertas realizadas nesse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, S. GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications. **Journal of Applied Physics**, v. 58, p. R1-R29, 1985.

ADAMOWICZ, B. et al. Response to oxygen and chemical properties of SnO_2 thin-film gas sensors. **Vacuum**, v. 82, n. 10, p. 966-970, 2008.

AGUIR, K. et al. Electrical properties of a-GaAs/c-Si (p) heterojunctions. **Thin Solid Films**, v. 257, p. 98-103, 1995.

ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. **Science**, v. 271, p. 933-937, 1996.

ANDO, T.; FOWLER, A. B.; STERN, F. Electronic properties of two-dimensional systems. **Reviews Modern Physics**, v. 54, p. 437-672, 1982.

BARSAN, N.; SCHWEIZER-BARBERICH, M.; GÖPEL, W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors: a status report. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 365, p. 287-304, 1999.

BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction model of metal oxide gas sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 7, p. 143-167, 2001.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v.79, n.2-4, p.47-154, 2005.

BELGHACHI, A.; HELMAOUI, A. Analysis of photocurrent in the i-layer of GaAs-based n-i-p solar cell. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.90, p.1721-1733, 2006.

BINNEMANS, K. et al. A luminescent tris (2-thenoyltrifluoroacetato) europium (III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 191-195, 2004.

BINNEMANS, K.; MOORS, D. Narrow band photoluminescence of europium-doped liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3374-3376, 2002.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 912 p.

BRITO, G. E. S. et al. Short range order evolution in the preparation of SnO₂ based materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.8, p. 261-268, 1997.

CACHET, H. et al. n-Si/SnO₂ junctions based on macroporous silicon for photoconversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 46, p. 101-114, 1997.

CAMPOMANES, R. R.; UGUCIONE, J.; SILVA, J. H. D. Low temperature annealing of amorphous gallium arsenide films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.304, p.259-264, 2002.

CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; PAOLI, M. A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 345-349, 2005.

CASTRO, M. C. et al. Characterization of Er-doped GaAs deposited by resistive evaporation. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 23, n. 2, p. 58-62, 2004(a).

CASTRO, M. C. et al. Utilização de cloreto de érbio como precursor na dopagem de GaAs pelo método de evaporação resistiva. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 392-398, 2004(b).

CASTRO NETO, A. H.; NOVOSELOV, K. New directions in science and technology: two dimensional crystals. **IOP Publishing: Reports on Progress in Physics**, v. 74, n. 082501, p. 1-9, 2011.

CHEN, Z. et al. Synthesis and structural characterization of rutile SnO₂ nanocrystals. **Rapid Communications**, v. 18, p. 1289-1292, 2003.

CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors – A status review. **Thin Solid Films**, v. 102, p. 1-46, 1983.

CHOU, S.-M. et al. Al-doped ZnO/Cu₂O heterojunction fabricated on (200) and (111) orientated Cu₂O substrates. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, p. H923-H928, (2008).

COFFA, S. et al. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si. **Physical Review B**, v.49, n.23, p. 313-320, 1994.

CUCULESCU, E.; EVTODIEV, I.; CARAMAN, M. Non-equilibrium charge carriers generation- recombination mechanism at the interface of SnO₂/GaSe heterojunction. **Thin Solids Films**, v. 517, p. 2515-2518, 2009.

CUI, F. et al. A facile solution phase approach to the synthesis of luminescent europium methacrylate nanowires and their thermal conversion into europium oxide nanotubes. **Nanotechnology**, v. 19, n. 065607, p. 1-6, 2008.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3.ed. New Jersey : Prentice Hall, 2001. 664p.

DINGLE, R. et al. Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 33, p. 665-667, 1978.

DISLICH, H.; HUSSMANN, E. Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: Procedures, chemical processes and products. **Thin Solid Films**, v. 77, p. 129-140, 1981.

DONG, C. J. et al. Valence band offset of Cu₂O/In₂O₃ heterojunction determined by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 073712-1 -073712-5, 2011.

DU, G. et al. Visual-infrared electroluminescence emission from ZnO/GaAs heterojunctions grown by metal-organic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 243504-1 – 243504-3, 2007.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro : Editora Campus, 1979.

EL HADADI, B. et al. Structural and electrical properties of amorphous GaAs sputtered at high substrate temperature (220 and 400°C). **Vacuum**, v. 80, p. 272-283, 2005.

ELISEEVA, S. V.; BÜZNLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 189-227, 2010.

ENCULESCU, M. et al. Luminescent micro- and nanofibers on novel europium phthalate complex. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 51-58, 2012.

FU, X. et al. Synthesis and luminescent properties of SnO₂: Eu nanopowder via polyacrylamide gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 603-607, 2005.

FENNOUH, A. et al. Electrical characteristics of amorphous GaAs-n-crystalline Si heterojunctions. **Materials Science and Engineering: B**, v. 34, p. 27-31, 1995.

FLORIANO, E. A. **Uma contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de SnO₂**. 2008. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

FLORIANO, E. A. **Estrutura eletrônica e propriedades fotoinduzidas em filmes de SnO₂ com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO₂**. 2012. 137 f. Tese

(Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, 2012.

FLORIANO, E. A. et al. Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO₂ thin films. **Materials Research**, v. 13, p. 437-443, 2010.

FLORIANO, E. A. et al. Decay of photo-induced conductivity in Sb-doped SnO₂ thin films, using monochromatic light of about bandgap energy. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 164-168, 2013.

FOIS, E. et al. Structure, electronic properties, and defects of amorphous gallium arsenide. **Physical Review B**, v. 45, p. 13378-13382, 1992.

GERALDO, V. et al. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO₂ thin films deposited by sol-gel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4265-4268, 2007.

GERALDO, V. et al. Structural characterization of nanocrystalline Sb-doped SnO₂ xerogels by multiedge X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 19206-19213, 2010.

GHEORGHIU, A. et al. Characterization of flash-evaporated amorphous GaAs, GaP and GaSb films as a function of deposition conditions. **Thin Solids Films**, v. 120, p. 191-204, 1984.

GUBBINS, M. A.; CASEY, V.; NEWCOMB, S. B. Nanostructural characterisation of SnO₂ thin films prepared by reactive r.f. magnetron sputtering of tin. **Thin Solids Films**, v. 405, p. 270-275, 2002.

GUI, T. et al. Structure and features of SnO₂ thin films prepared by RF reactive sputtering. **Chinese Optics Letters**, v. 8, p. 134-136, 2010.

HARRISON, W. A. **Solid State Theory**. New York : Dover, 1980. 554p.

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards/ International Center for Diffraction Data – ICDD, Powder Diffraction File, Pennsylvania: JCPDS/ICDD, 2003.

Ji, X. L. et al. Luminescent properties of organic-inorganic hybrid monoliths containing rare-earth complexes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 275, p. 52-58, 2000.

KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. A simple and novel technique for the deposition of conducting tin dioxide films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 21, p. 356-358, 1988.

KIM, T. W.; LEE, D. U.; YOON, Y. S. Microstructural, electrical, and optical properties of SnO₂ nanocrystalline thin films grown on InP (100) substrates for applications as gas sensor devices. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3759-3761, 2000.

KLONKOWSKI, A. M. et al. Luminescence properties of materials with Eu(III) complexes: Role of ligand, coligand, anion, and matrix. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 656-663, 2003.

KOBAYASHI, H. et al. Electrochemical property of tin oxide thin film by photo-CVD process. **Journal of Power Sources**, v. 97-98, p. 229-231, 2001.

KOCEMBA, I.; PARYJCZAK, T. Metal films on a SnO₂ surface as selective gas sensors. **Thin Solid Films**, v. 272, p. 15-17, 1996.

KOIDARA, C. A. et al. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. **Journal of Luminescence**, v. 101, p. 11-21, 2003.

KURIKI, K.; KOIKE, Y.; OKAMOTO, Y. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2347-2356, 2002.

LAUHON, L. J. et al. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. **Nature**, v. 420, p. 57-61, 2002.

LIU, N.; KUECH, T. F. Changes in interfacial bonding energies in the chemical activation of GaAs surfaces. **Journal of Electronic Materials**, v.34, n.7, p. 1010-1015, 2005.

LODHA, S.; JANES, D. B. Metal/molecule/p-type GaAs heterostructures devices. **Journal of Applied Physics**, n.100, p.024503-1 – 024503-8, 2006.

LUMB, M. D. Luminescence Spectroscopy. In: IMBUSCH, G. F. Inorganic Luminescence, p. 1-92, London, Academic Press, 1978.

MACIEL JUNIOR, J. L. B. et al. Growth of Al₂O₃ thin film by oxidation of resistively evaporated Al on top of SnO₂, and electrical properties of the heterojunction SnO₂/Al₂O₃. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 6627-6632, 2011.

MATSUOKA, T.; TOHDA, T.; NITTA, T. The Low-Energy-Electron (LEE) Excitation of SnO₂:Eu Powder Phosphor; Fundamental Characteristics. **Journal of Electrochemical Society**, v.130, n.2, p.417-423, 1983.

MATSUOKA, T. et al. Electric resistance change mechanism of indium-tin oxide film during deposition of dielectric oxide films by RF magnetron sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 27, p. 1088-1091, 1988.

MCGEHEE, M. D. et al. Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes. **Advanced Materials**, v. 11, p. 1349-1354, 1999.

MEIER, J. et al. Complete microcrystalline pin solar cell—Crystalline or amorphous cell behavior? **Applied Physics Letters**, v. 65, p. 860-862, 1994.

MINAMI, T. New n-type transparent conducting oxides. **MRS Bulletin**, v. 25, p. 38-44, 2000.

MORAIS, E. A. et al. Optical characteristics of Er³⁺- Yb³⁺ doped SnO₂ xerogels. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p.217-220, 2002.

MORAIS, E. A. et al. Poole-Frenkel effect in Er doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Physica Status Solidi (a)**, v. 202, p. 301-308, 2005.

MORAIS, E. A. et al. Photoluminescence of Eu³⁺ ion in SnO₂ obtained by sol-gel. **Journal of Materials Science**, v.43, p.345-349, 2008(a).

MORAIS, E. A. et al. Rare earth centers properties and electron trapping in SnO₂ thin films produced by sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p.4840-4845, 2008(b).

MORAIS, E. A. **Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopado com os íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺**. 2008. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

MORAIS, E. A. et al. Optical and transport properties of rare-earth trivalente ions located at different sites in sol-gel SnO₂. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 249, p. 1-10 (012005), 2010.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RAVARO, L. P. Optical emission and electron capture of rare-earth trivalente ions located at distinct sites in SnO₂ thin films. **Physics Procedia**, v. 2, p. 353-364, 2009.

MAROTTI, R. E.; GIORGI, P.; MACHADO, G.; DALCHIELE, E. A. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 2356–2361, 2006.

MRÁZEK, J. et al. Synthesis and crystallization mechanism of europium-titanate Eu₂Ti₂O₇. **Journal of Crystal Growth**, v. 391, p. 25-32, 2014.

MULLER, G. Luminescent chiral lanthanide(III) complexes as potential molecular probes. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 9692-9707, 2009.

MULVANEY, P.; GRIESER, F.; MEISEL, D. Electron transfer in aqueous colloidal SnO₂ solutions. **Langmuir**, v. 6, n. 3, p. 567-572, 1990.

NAKAMURA, K. et al. Enhanced lasing properties of dissymmetric Eu(III) complex with bidentate phosphine ligands. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, p. 3029-3037, 2007.

NIU, C.-G. et al. A novel bifunctional europium chelate applied in quantitative determination of human immunoglobulin G using time-resolved fluoroimmunoassay. **Analytical Biochemistry**, v. 409, p. 244-248, 2011.

O'REILLY, E. P.; ROBERTSON, J. Electronic structure of amorphous III-V and II-VI compound semiconductors and their defects. **Physical Review B**, v. 34, p. 8684-8695, 1986.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. San Diego : Academic Press, 1992. 704p.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301-1 – 041301-103, (2005).

PARK, K. K. et al. Ternary complex formation of Eu(III) with o-phthalate in aqueous solutions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, p. 615-621, 2009.

PEREA-LOPEZ, N.; GONZALEZ-ORTEGA, J. A.; HIRATA, G. A. Electroluminescence from Eu³⁺ doped Sr₂CeO₄ nanocrystalline thin films. **Optical Materials**, v. 29, p. 43-46, 2006.

PICOT, A. et al. Long-lived two-photon excited luminescence of water-soluble europium complex: Applications in biological imaging using two-photon scanning microscopy. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, p. 1532-1533, 2008.

PINEIZ, T. F. **Matrizes semicondutoras GaAs e SnO₂ dopado com terras-raras Ce ou Eu: investigação do transporte elétrico**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

PINEIZ, T. F. et al. Interface formation and electrical transport in $\text{SnO}_2\text{:Eu}^{3+}/\text{GaAs}$ heterojunction deposited by sol-gel dip-coating and resistive evaporation. **Journal of Electronic Materials**, v. 39, n. 8, p. 1170-1176, 2010.

PINEIZ, T. F. et al. Interface formation of nanostructured heterojunction $\text{SnO}_2\text{:Eu}/\text{GaAs}$ and electronic transport properties. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 200-205, 2013.

PINHEIRO, M. A. L. **Mecanismos de transporte elétrico excitados termicamente em SnO_2 dopado com Ce**. 2008. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

PINTO, A. L.; Lopes, A. M. *In: Textura e relações de orientação: deformação plástica, recristalização e crescimento de grão*. São Paulo : André P. Tschiptschin Ed., IPEN, 2. ed., p. 441-459, 2003.

PISARSKI, W. A. et al. Rare earth-doped lead borate glasses and transparent glass-ceramics: Structure–property relationship. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, i. 4, p. 696-700, 2011.

RADA, S. et al. Structural role of europium ions in lead-borate glasses inferred from spectroscopic and DFT studies. **Chemical Physics Letters**, v. 460, p. 196-199, 2008.

RADA, S. et al. The local structure of europium-lead-borate glass ceramics. **Journal of Molecular Structure**, v. 924-926, p. 89-92, 2009.

RAVARO, L. P. **Influência da acidez da suspensão coloidal para a geração de defeitos pontuais e emissão no infravermelho em SnO_2 dopado com Er**. 2013. 144 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2013.

RAY, S. C.; KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. **Surface & Coatings Technology**, v.102, n.1-2, p.73-80, 1998.

RIBEIRO, S. J. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. SnO₂-Eu nanocrystallites in SnO₂ monolithic xerogels. **Chemical Physics Letters**, v. 190, p. 64-66, 1992.

RONDA, C. R.; JÜSTEL, T. J.; NIKOL, H. Rare Earth phosphors: Fundamentals and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275-277, p. 669-676, 1998.

SAAD, A. M.; VELICHKO, O. I. Simulation of silicon diffusion in GaAs. **Physica B**, 406, p. 1065-1069, 2011.

SAMSON, S.; FONSTAD, C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 4618-4621, 1973.

SANTHI, E. et al. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 51, p. 6243-6251, 1980.

SEMENZATO, M. J. **Propriedades ópticas e elétricas em filmes epitaxiais de GaAs:Si crescidos na superfície (311)**. 2002. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

SILVA, J. H. D. et al. Effect of deviation from stoichiometry and thermal annealing on amorphous gallium antimonide films. **Physical Review B**, v. 51, p. 6272-6279, 1995.

SKIERBISZEWSKI, C. Experimental studies of the conduction-band structure of GaInNAs alloys. **Semiconductor Science and Technology**, v. 17, p. 803-814, 2002.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. New York : John Wiley & Sons, 2007. 815p.

TAMURA, S. et al. Influence of UV light irradiation on film thickness distribution of tin oxide films by photochemical vapour deposition. **Applied Surface Science**, v. 169-170, p. 425-427, 2001.

TAN, S. T. et al. n-ZnO/n-GaAs heterostructured White light-emitting diode: Nanoscale interface analysis and electroluminescence studies. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 57, p. 129-133, 2010.

TANNER, P. A.; YAN, B.; ZHANG, H. J. Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 4325-4328, 2000.

TERRIER, C. et al. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 295, p. 95-100, 1997.

TIAN, W. et al. Flexible ultraviolet photodetectors with broad photoresponse based on branched ZnS-ZnO heterostructures nanofilms. **Advanced Materials**, v. 26, p. 3088-3093, 2014.

UPADHYAY, J. P.; VISHWAKARMA, S. R.; PRASAD, H. C. Studies of electrical and optical properties of SnO₂:P films. **Thin Solid Films**, v. 169, p. 195-204, 1989.

VENKATRAMU, V.; BABU, P.; JAYASANKAR, C. K. Fluorescence properties ions doped borate and fluoroborate glasses containing lithium, zinc and led. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 63, p. 276-281, 2006.

VON BARDELEBEN, H. J. et al. A study of defects in amorphous GaAs by electron paramagnetic resonance. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 77 & 78, p. 1297-1300, 1985.

WANG, E. Y.; LEGGE, R. N. General properties of SnO₂-GaAs and SnO₂-Ge heterojunction photovoltaic cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 25, p. 800- 803, 1978.

WANG, Y. et al. Structural and photoluminescence characters of SnO₂:Sb films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of Luminescence**, v.114, p. 71-76, 2005.

WASTLBAUER, G.; BLAND, J. A. C. Structural and magnetic properties of ultrathin epitaxial Fe films on GaAs (001) and related semiconductor substrates. **Advances in Physics**, v.54, n.2, p. 137-219, 2005.

WATANABE, K. et al. Hydrogen in tin dioxide films and bulk ceramics: an attempt to identify the most hidden impurity. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 042110-1 – 042110-4, 2014.

WHITE, M. E. et al. Electron transport properties of antimony doped SnO₂ single crystalline thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 093704-1 – 093704-6, 2009.

WONG, K. L. et al. Green and red three-photon upconversion from polymeric lanthanide(III) complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, p. 4659-4662, 2004.

XU, C. et al. Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO₂ from the first principles. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 063504-9, 2012.

YANG, Q. et al. Growth and annealing of zinc-blende CdSe thin films on GaAs (001) by molecular beam epitaxy. **Applied Surface Science**, v. 257, i. 21, p. 9038-9043, 2011.

YOO, B. S. et al. Transverse mode characteristics of vertical-cavity surface-emitting lasers buried in amorphous GaAs antiguide layer. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 33, p. 1794-1800, 1997.

YU, M.; LIN, J.; FU, J.; ZHANG, H. J.; HAN, Y. C. Sol–gel synthesis and photoluminescent properties of LaPO₄:A (A - Eu³⁺, Ce³⁺, Tb³⁺) nanocrystalline thin films. **Journal Materials Chemistry**, v. 13, p. 1413- 1419, 2003.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. Berlin : Springer, 2001. 639p.

ZANATTA, A. R. 1540 nm light emission from Er-doped amorphous GaAsN films. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 3279-3281, 1999.

ZHAO, Z.-Y. et al. Optical absorption and photocurrent enhancement in semi-insulating gallium arsenide by femtosecond laser pulse surface microstructuring. **Optics Express**, v. 22, p. 11654-11659, 2014.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; SAEKI, M. J.; LI, M. S. Photoluminescence of the Eu-doped thin film heterojunction GaAs/SnO₂ and rare-earth doping distribution. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 76, p. 012006, 2015.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; LI, M. S.; SAEKI, M. J. Luminescence of Eu³⁺ in the thin film heterojunction GaAs/SnO₂. **Optical Materials Express**, v. 5, p. 59-72, 2015.

BUENO, C.F.; MACHADO, D.H.O.; PINEIZ, T. F.; SCALVI, L. V. A. Photo-induced Conductivity of Heterojunction GaAs / Rare-earth SnO₂. **Materials Research**, v. 16, p. 831-838, 2013.

PINEIZ, T. F.; MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; BUENO, C. F. Interface formation of nanostructured heterojunction SnO₂:Eu/GaAs and electronic transport properties. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 200-205, 2013.

Artigo completo em anais de congresso

SCALVI, L. V. A.; FLORIANO, E. A.; MACHADO, D. H. O.; BUENO, C. F.; BORATTO, M. H. Heterojunções baseadas em filmes finos de SnO₂ obtidos via sol-gel, acoplados a camadas de materiais depositadas via evaporação resistiva. In: **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica**. Natal-RN, 2013. (CD ROOM) p. 2590-2601.

Participação em congresso

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; LI, M. S. Photoluminescence of the heterojunction GaAs/SnO₂ doped with Eu. *In: 6th International Conference on Electroceramics*. João Pessoa-PB, 2013.

APÊNDICE A – Medidas de decaimento da corrente fotoexcitada

Esse experimento consiste na medida do decaimento da corrente elétrica da amostra em função do tempo, após a saturação da mesma pela excitação com uma fonte de luz. Serão apresentadas as primeiras medidas de decaimento da corrente fotoexcitada nas amostras HET 3A e B. Para isso foi usada uma lâmpada de W-halogênio juntamente com um filtro passa-alto, para a excitação da amostra, de modo que a iluminação consiste de luz com comprimentos de onda maiores que 750nm. Portanto, a energia de excitação máxima possível é um pouco maior que o *bandgap* de GaAs, e também abrange uma faixa de energias menores que essa. O tempo de excitação para as amostras foi padronizado como 5 minutos, quando a corrente já está praticamente saturada. Após esse tempo, a iluminação foi interrompida, iniciando-se a medida. Medidas de decaimento de corrente fotoexcitada foram feitas anteriormente em filmes finos de SnO₂, tanto com energia acima do *bandgap*, usando o quarto harmônico de um *laser* Nd:YAG com energia de 4,66eV (266nm) (MORAIS et al., 2008b), quanto com energia abaixo do *bandgap*, utilizando o *LED* de InGaN com energia de 2,75eV (450nm) (FLORIANO et al., 2013).

As medidas de decaimento de corrente fotoexcitada nas heterojunções (amostras HET 3A e B), foram feitas em um criostato da Janis Research, que opera entre 10 e 480K, ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics modelo 331, com precisão de 0,05 grau. O abaixamento da temperatura foi obtido através de circuito fechado de gás He, operado por um compressor da CTI-CRYOGENICS modelo 8200, o qual é refrigerado por água resfriada. A leitura do sinal elétrico foi obtida com o auxílio de um eletrômetro da KEITHLEY modelo 6517A. A excitação com luz ocorreu através de uma lâmpada W-halogênio alcalino da marca Oriel modelo 68942, com uma potência máxima de 250W. A radiação da lâmpada atravessava um filtro passa-alto da Oriel modelo 51350, permitindo a passagem de comprimentos de onda maiores que 750nm (Figura A1).

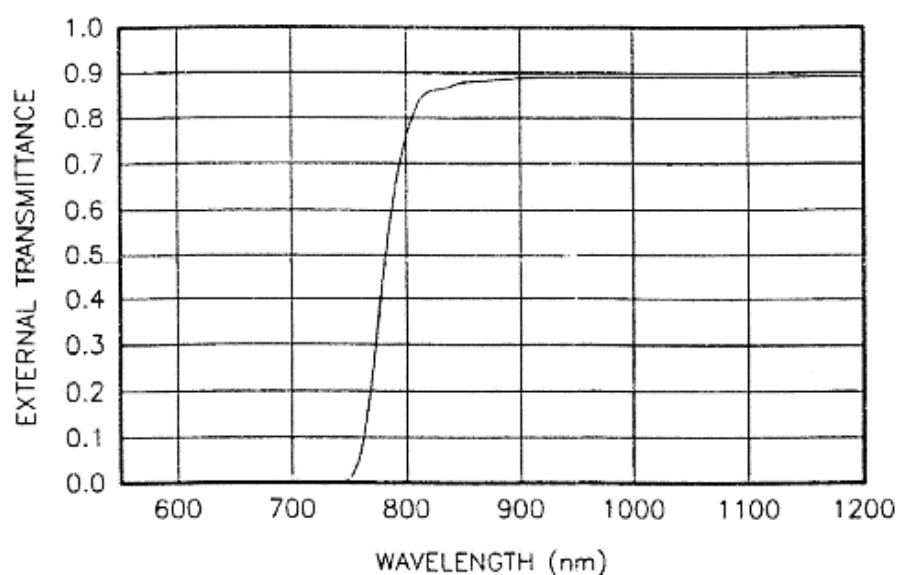


Figura A1: Curva de transmitância do filtro passa-alto 51350 da Oriel.

Para as medidas do decaimento da corrente fotoexcitada foi usado também um multímetro digital da Agilent modelo 34401A, para interface do sinal elétrico do eletrômetro (-2 a 2V, independente do valor de corrente lida) com um computador. Para a amostra HET 3A a corrente elétrica usada na lâmpada de W-halogênio foi de 5,5A, sendo o tempo de excitação de 5 minutos, e a tensão aplicada na amostra foi de 20,0V. Para a HET 3B a corrente elétrica usada na lâmpada de W-halogênio foi de 9,0A, sendo o tempo de excitação de 5 minutos, e a tensão aplicada na amostra também foi de 20,0V. E para HET 3B em temperatura de 250K, a corrente elétrica usada na lâmpada de W-halogênio foi de 9,0A, sendo o tempo de excitação de 5 minutos, e a tensão aplicada na amostra foi de 30,0V.

A Figura A2 apresenta o decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3A. A amostra foi excitada com comprimentos de onda maiores que 750nm ($\lambda > 750\text{nm}$). A corrente elétrica usada na lâmpada de W-halogênio foi de 5,5A, sendo o tempo de excitação de 5 minutos, e a tensão aplicada na amostra foi de 20,0V. A corrente elétrica inicial, após o desligamento da lâmpada, foi de 1,4 μA , e depois de 600s ela caiu para 0,74 μA .

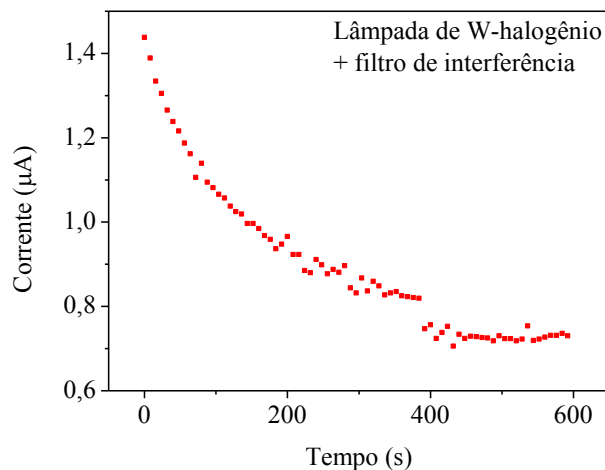


Figura A2: Decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3A em temperatura ambiente (292K). Amostra excitada com $\lambda > 750\text{nm}$.

A Figura A3 apresenta o decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3B. A amostra foi excitada com fonte similar a amostra HET 3A, porém com corrente maior na lâmpada. Assim, a excitação se deu com comprimentos de onda maiores que 750nm ($\lambda > 750\text{nm}$). A corrente elétrica usada na lâmpada de W-halogênio foi de 9,0A, sendo o tempo de excitação de 5 minutos, e a tensão aplicada na amostra foi de 20,0V. A corrente elétrica inicial, após o desligamento da lâmpada, foi de 11,4nA, e depois de 600s ela caiu para 5,2nA. Esses valores foram utilizados para o ajuste exponencial nos dados obtidos.

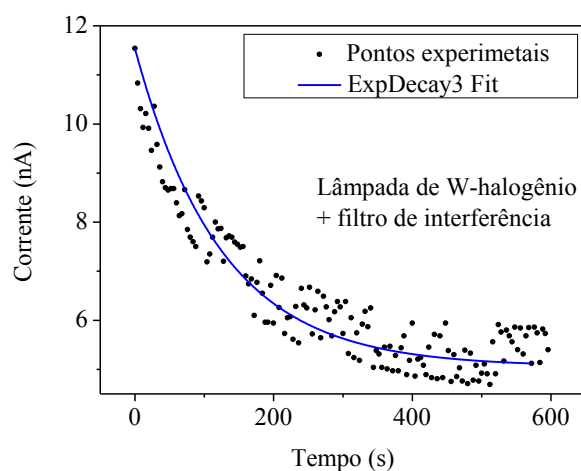


Figura A3: Decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3B em temperatura ambiente (290K). Amostra excitada com $\lambda > 750\text{nm}$.

A Figura A4 apresenta o decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3B em temperatura de 250K. A amostra foi excitada com comprimentos de onda maiores que 750nm ($\lambda > 750\text{nm}$). A corrente elétrica usada na lâmpada de W-halogênio foi de 9,0A, sendo o tempo de excitação de 5 minutos, e a tensão aplicada na amostra foi de 30,0V. A corrente elétrica inicial, após o desligamento da lâmpada, foi de 9,9nA, e depois de 600s ela caiu para 3,4nA. Esses valores foram utilizados para o ajuste exponencial nos dados obtidos.

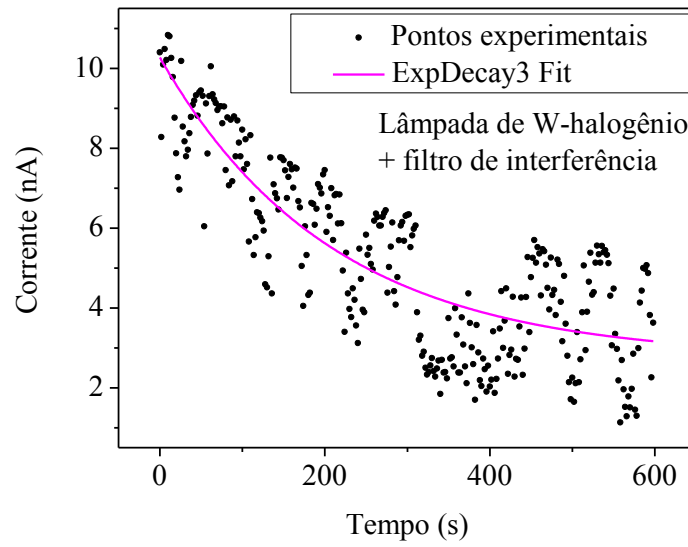


Figura A4: Decaimento da corrente fotoexcitada para a amostra HET 3B na temperatura de 250K. Amostra excitada com $\lambda > 750\text{nm}$.

A existência de ruídos, principalmente nas Figuras A3 e A4, ocorreu devido a problemas de coleta de dados com a interface e o computador antigos. A escala de corrente utilizada no eletrômetro nas três medidas foi de 200nA (fundo de escala), sendo que quando se utilizou escalas de corrente mais altas os ruídos aumentavam. Nos dois casos da amostra HET 3B foi realizado um ajuste exponencial nas curvas, que utilizou a equação A1 para fazê-lo.

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{-(x-x_0)}{t_1}} + A_2 e^{\frac{-(x-x_0)}{t_2}} + A_3 e^{\frac{-(x-x_0)}{t_3}} \quad (\text{A1})$$

A fotoexcitação na amostra HET 3A mostrou que a corrente elétrica decaiu cerca de 48,8% do seu valor logo após a excitação, para a temperatura ambiente, ao passo que para a

amostra HET 3B esse valor foi de 54,2%, para a mesma temperatura. Para essa mesma amostra, esse valor foi 65,7% na temperatura de 250K. Lembrando que a excitação ocorreu apenas por 5 minutos, e esse decaimento foi medido por 10 minutos. Quando se compara as medidas para as amostras HET 3A e B, na temperatura ambiente, observa-se que o maior decaimento ocorreu para a heterojunção com tratamento de 400°C/20min (HET 3B), a qual possui uma energia de ativação maior (98,5meV), quando comparada com a amostra com tratamento de 200°C/1h (HET 3A, $E_a = 78,9\text{meV}$). Esse é um resultado interessante, pois o nível de energia mais profundo no *bandgap* age como uma força mais eficiente para recapturar os elétrons, independente da energia de captura (MORAIS et al., 2008b). Em relação a amostra HET 3B, é possível verificar que o decaimento da corrente elétrica para a temperatura ambiente é menor do que em 250K, mostrando a mesma dependência do decaimento com a temperatura que o encontrado anteriormente por Floriano e colaboradores (2013). Após a realização do experimento a corrente elétrica voltou ao valor original (valor antes da excitação), depois de um curto período de tempo, em vez de dias, que é o que se esperaria de uma amostra de SnO₂. Assim esse é um resultado muito interessante, pois a camada mais externa da amostra é justamente de SnO₂.

Os experimentos de decaimento de corrente fotoexcitada possibilitam, através do modelo de captura de elétrons fotoexcitados, o cálculo da energia de captura pelo defeito avaliado e da barreira intergranular para filmes dopados e não dopados (MORAIS, 2008). Conforme mencionado, somente medidas de filmes finos de SnO₂ foram feitas anteriormente, sendo que esses filmes eram excitados com energia acima do *bandgap*, através do quarto harmônico do *laser* Nd:YAG (MORAIS et al., 2008b), ou abaixo do *bandgap*, usando o *LED* de InGaN (FLORIANO et al., 2013). Assim medidas de decaimento de corrente fotoexcitada apresentadas neste trabalho são inovadoras, já que a amostra fotoexcitada é uma heterojunção de GaAs com SnO₂ dopado com Eu, e a excitação é feita através de uma lâmpada W-halogênio com um filtro passa-alto, permitindo a passagem de comprimentos de onda maiores que 750nm. Assim, elas deverão ter continuidade em futuro próximo, levando a resultados mais quantitativos, como por exemplo a energia de captura pelos defeitos ou a barreira de potencial no contorno de grão (MORAIS et al., 2008b).