Programa de Pós-Doutorado da Unesp

Relatório científico circunstanciado

Propriedades ópticas e elétricas relacionadas a formação de dipolos em heteroestruturas baseadas em semicondutores óxidos

Período: 05/2024-05/2026

Fabricio Trombini Russo
fabricio.russo@ifsp.edu.br
Laboratório de Caracterização Eletro-óptica em Materiais- Faculdade de Ciências – Bauru
Docente do Instituto Federal de São Paulo – IFSP - Avaré

Supervisor: Prof.º Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi
luis.scalvi@unesp.br

Bauru
2026

1. Resumo

Este relatório é referente ao período de maio de 2024 a maio de 2026. O projeto envolveu a continuidade na caracterização elétrica e óptica da heteroestrutura de GaAs e SnO_2, trabalho executado durante o doutorado, incluindo a investigação de dipolos elétricos presentes nesses materiais semicondutores, e a expansão deste trabalho, estudando a interação entre esses dipolos e a presença de luz monocromática.

Heteroestruturas GaAs/SnO_2 depositadas na forma de filmes finos, com SnO_2 dopado com íons Er ou Eu, apresentam a formação de dipolos elétricos tanto nas camadas individuas como na região interfacial. Medidas de CDTE mostram formação de bandas de corrente elétrica, variando com temperatura e tensão de polarização, e essas bandas são menores sob polarização direta, quando comparadas a polarização reversa. A incidência de luz (CDTEFI) tem influência significativa nos efeitos dos dipolos de GaAs/SnO_2:Er^{3+}, provocando respostas diferentes sob variação de temperatura combinada com campo elétrico. Também é possível observar a influência da luz na amostra GaAs/SnO_2:Eu^{3+} através das medidas de CDTE, além de i x V e i x T sob diferentes intensidades luminosas advindas de uma fonte de tungstênio-halogeneto alcalino, através de filtros passa-alto com corte em comprimentos de ondas específicos, que excitam diferentes dipolos, que são resultantes da interação entre defeitos com níveis de energia intrabandgap.

Na heteroestrutura entre SnO_2 e GaAs, que já vem sendo estudada pelo nosso grupo, a camada de SnO_2 é dopada com íons terras-raras trivalentes, ou seja, Eu^{3+} ou Er^{3+}, material no qual esses íons possuem alta eficiência de emissão (PL). Eu^{3+} tem emissão no vermelho, ao passo que Er^{3+} tem emissão no infravermelho próximo, e verde. Além das medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE) para identificação e caracterização de dipolos elétricos, as medidas realizadas incluem: caracterização elétrica em função da temperatura (corrente x voltagem e resistividade) e influência da luz em faixas distintas de comprimento de onda.

2. Introdução

Materiais semicondutores se destacam numa grande gama de aplicações como em dispositivos de informática, eletroeletrônicos, telecomunicações, osciladores de rádios de transmissão micro-ondas, equipamentos multiplexadores via fibras ópticas, entre outros [1,2].

Neste contexto, filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) são semicondutores de grande interesse para utilização como óxidos condutores em eletrodos transparentes em muitos sistemas optoeletrônicos [3,4], podendo ter aplicações em diversas áreas, como por exemplo, na fabricação de dispositivos emissores de luz (*LED*), detectores eletrônicos e eletro-ópticos, matrizes de células solares [1], aqui, destacando esta matriz principalmente pelos baixos custos e com possibilidade de produção em magnitude industrial. De forma que o acesso e a comercialização possam ser em larga escala, pois é nítida, recentemente, a dependência da população global destes tipos de tecnologia.

Atualmente, há também um grande interesse em semicondutores óxidos e nas heteroestruturas que eles podem formar com outros semicondutores, como por exemplo o arseneto de gálio (GaAs), impulsionado pelas suas aplicações em dispositivos spintrônicos [5] e fotocatálise [6]. SnO_2 é um semicondutor naturalmente do tipo-n, já que a existência de átomos intersticiais de estanho (Sn) e vacâncias de oxigênio (Vo) em sua estrutura atuam como doadores de elétrons, apresentando também alta transparência no espectro visível e refletividade no infravermelho próximo [7]. Ainda que mais raro, SnO_2 também pode ser um semicondutor do tipo p se adequadamente dopado. Por exemplo, dopado com Gálio ou com Zinco [8].

Para aprimorar e otimizar suas propriedades elétricas e ópticas, é comum o SnO_2 necessitar da adição de dopante. Isto modifica sua condutividade, absorção óptica, sensibilidade à determinados gases, de acordo com o interesse e necessidade em determinadas aplicações específicas [9]. Dopagem com íons terras-raras Eu^{3+} ou Er^{3+}, que ocupam o sítio do Sn^{4+} na matriz e agem como aceitadores, ou seja, eles capturam elétrons livres de um material que é, naturalmente do tipo-n, o que provoca uma compensação de cargas [10].

Outro material de estudo deste trabalho, o arseneto de gálio (GaAs) é um semicondutor do tipo III-V que possui estrutura cristalina cúbica do tipo blenda de zinco (*zincblend*), com mobilidade eletrônica superior a muitos materiais semicondutores, o que o torna muito desejado para a indústria da optoeletrônica [10]. GaAs é um dos semicondutores mais importantes da indústria microeletrônica, pois pode ser usado em aplicações de interação entre

luz e eletricidade, já que seu *bandgap* é direto, com os elétrons de alta mobilidade [11]. O defeito mais comum neste material é o chamado EL2 [12].

Unindo estes dois materiais em uma heteroestrutura, suas bandas de condução e valência são conectadas, levando a uma descontinuidade nos perfis, causando o encurvamento dessas bandas na região interfacial. Devido à possibilidade de elétrons do SnO_2 ficarem alojados nessa região, ou seja, confinados, cria-se desta forma um poço quântico similar a um gás de portadores com alta mobilidade eletrônica (2DEG) [13]. Este confinamento dos portadores de carga na região interfacial modifica a natureza do movimento destas cargas, alterando os mecanismos de espalhamento e afetando diretamente as propriedades de transporte elétrico. Além disso, a dopagem com terras raras na heteroestrutura pode levar a interessantes características de emissão óptica [14]. Por conta da influência da interface nas propriedades de transporte elétrico e movimento de portadores de carga, características intrínsecas da heterojunção, este trabalho busca relacionar medidas de CDTE [10,15] com estas características, ou seja, fazer uma conexão entre a natureza das bandas de corrente elétrica, sentido (positivo ou negativo), relaxação dipolar e amplitude, com propriedades de transporte elétrico e movimento de portadores de carga que possam estar em formação dipolar no interior do material, incluindo a região interfacial.

O acoplamento de filmes finos semicondutores nanoestruturados, em condições de equilíbrio, envolve a formação de uma barreira de potencial, bem conhecida em dispositivos semicondutores [18]. Defeitos de superfície interagem na interface dos materiais e levam à formação de uma barreira de potencial nessa interface, e a necessidade de um nível de Fermi constante em condições de equilíbrio resulta na curvatura das bandas na interface. Na camada de depleção da barreira, a presença de dipolos pode exercer grande influência e determinar o comportamento sob polarização aplicada [19].

Os dipolos podem ser investigados por diversas técnicas, entre elas, a técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE), que tem sido utilizada para a caracterização elétrica de diversos materiais dielétricos, como cristais iônicos e polímeros [20,21], e também tem sido aplicada com sucesso na investigação de semicondutores [22-24]. A CDTE refere-se à corrente de despolarização induzida por campo elétrico resultante do acúmulo de centros de defeitos carregados em materiais colocados entre dois eletrodos, o que dá origem a bandas de corrente de despolarização, relacionadas a defeitos do tipo dipolo no material, originalmente orientados aleatoriamente por toda a amostra. Normalmente, as amostras são polarizadas por um campo elétrico aplicado à temperatura ambiente, seguido do resfriamento da amostra, quando os dipolos são congelados em uma configuração

metaestavelmente excitada, guiados pelo campo aplicado. Com o aumento da temperatura, os dipolos elétricos relaxam para uma configuração termodinamicamente mais estável, e a corrente gerada por esse relaxamento dos dipolos é proporcional ao número de dipolos em relaxamento (cinética de relaxamento de primeira ordem) [25]. A banda de CDTE pode ser ajustada por uma curva única de Debye ou por uma distribuição de tempo de relaxamento assimétrico, fornecendo parâmetros como energia de ativação e tempo de relaxamento associados a defeitos [26-28].

3. Objetivos

1) Caracterização elétrica, óptica e estrutural de heterojunções de GaAs/SnO_2, em continuidade ao que foi realizado no doutorado, investigando os possíveis efeitos dos íons terras raras presentes na matriz de SnO_2;

2) Realização de medidas de CDTE e CDTEFI, visando associar os fenômenos (bandas de CDTE) observados com a presença de dipolos;

3) Realização de medidas de *i x V* e *i x T* em função da temperatura no escuro ou sob incidência de luz monocromática e sob diferentes intensidades luminosas advindas de uma fonte de tungstênio-halogeneto alcalino, com filtros passa-alto com corte em comprimentos de ondas específicos, que podem excitar diferentes defeitos/dipolos, resultantes dos defeitos com níveis intrabandgap.

4. Materiais e Metodologia

Amostra HET1: Foram usados substratos de GaAs semi-isolantes da Wafer World, (não intencionalmente dopados) com a face orientada pelo plano (100) e o *flat* (seção transversal do substrato) orientado no plano (110). Possuem espessura de 500 a 600 μm com os dois lados polidos. A deposição de SnO_2 sobre substratos de GaAs foi feita por evaporação resistiva, sendo utilizado como material de evaporação pós de SnO_2, advindos de uma solução *sol-gel*, seca por evaporação do solvente. A Figura 1 é uma representação esquemática e foto da amostra HET1.

Amostra HET2: Filmes finos de GaAs foram depositados por evaporação resistiva, utilizando a evaporadora BOC Edwards AUTO 500, Pedaços triturados foram colocados em um cadinho de tungstênio (W), com processo de evaporação iniciado com pressão da ordem de 10^{-5} mbar. Uma suspensão coloidal de SnO_2 dopada com o íon terra-rara Eu^{3+} (SnO_2:Eu com dopagem de 2 %) foi depositada sobre o filme de GaAs (que tinha 332 nm de espessura) por *dip-coating*, produzindo assim a heteroestrutura GaAs/SnO_2:Eu [16]. A Figura 2 mostra uma representação e foto da amostra da heteroestrutura após finalizadas todas as etapas de formação.

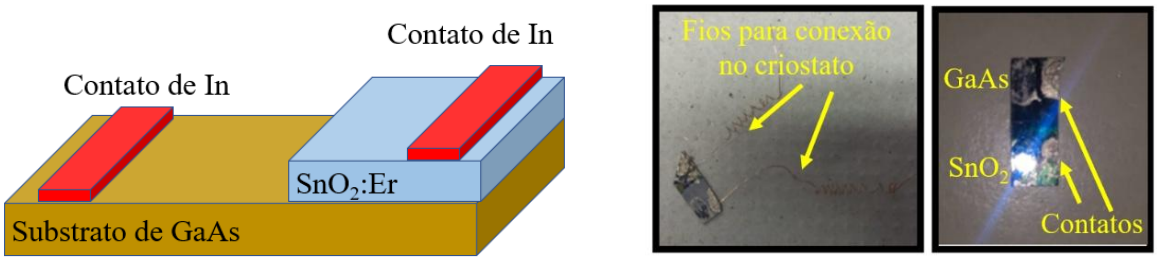


Figura 1 – Representação tridimensional e fotos da amostra da heteroestrutura GaAs/SnO_2:Er (HET1).

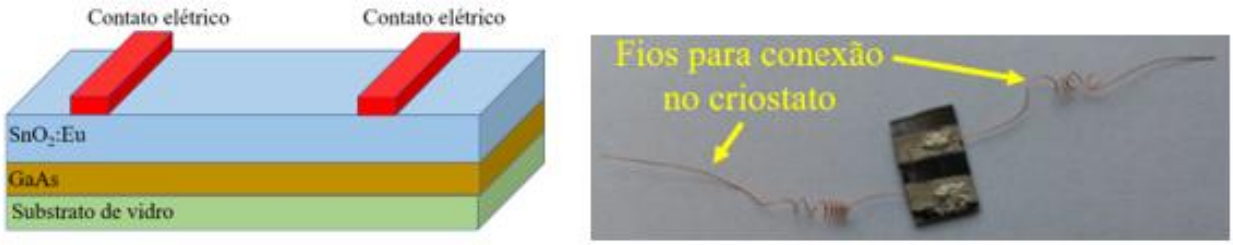


Figura 2 – Representação tridimensional e foto da amostra da heteroestrutura GaAs/SnO_2:Eu^{3+} (HET2).

4.1. Caracterização de defeitos fotoinduzidos em função da temperatura

A corrente em função da tensão aplicada é medida em várias temperaturas e sob a ação da radiação luminosa de uma fonte de tungstênio-halogênio Oriel com corrente variando de 1 A a 15 A, passando por diferentes filtros, para variação da faixa de energia irradiada na amostra.

Um eletrômetro Keithley 6517A também foi usado para aplicar a tensão, bem como para medir a corrente através dos eletrodos da amostra. A Figura 3 também pode ser usada para visualizar este procedimento, mas neste caso o amperímetro e a fonte de tensão são colocados em série. A Tabela 1 mostra os diferentes filtros usados para irradiar a amostra de GaAs/SnO_2:Eu com uma lâmpada de tungstênio-halogênio passando por esses filtros.

Tabela 1. Filtros utilizados para selecionar a faixa de energia de excitação óptica da heteroestrutura GaAs/SnO2:Eu.

Filtro	Comprimento de onda de corte baixo (nm)	Comprimento de onda de corte alto (nm)
F55	550	2900
F65	650	2700
F75	750	2700
F82	820	2900

4.2. Corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE)

Corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE) também utilizada neste trabalho, é uma técnica bastante sensível que determina entre os outras coisas a energia de ativação (Ea) com que os defeitos se reorientam dentro do material hospedeiro.

O procedimento das medidas de CDTE pode ser descrito como segue, em três etapas: 1) Inicialmente, a amostra é polarizada com um campo elétrico Ep em um tempo tp, a uma temperatura de polarização *Tp*. Essa temperatura deve ser tal que os dipolos ainda possam ser orientados estatisticamente com o campo elétrico aplicado no instante inicial, e não pode ser muito alta, impedindo fortes contribuições de carga espacial. 2) Na sequência, a amostra deve ter a temperatura reduzida a $To << Tp$, de forma que o tempo de relaxação dos dipolos seja bastante longo, o que impossibilita sua reorientação a baixa temperatura. De acordo com o que se queira verificar, *To* pode ser temperatura de nitrogênio ou hélio líquido, dependendo do material estudado. Neste estágio, podemos dizer que os dipolos estão congelados e estatisticamente alinhados com o campo aplicado. Atingida a temperatura de resfriamento desejada, o campo elétrico é retirado e um eletrômetro é ligado à amostra, usando os mesmos terminais que foram usados para aplicação do campo elétrico. É esperado um tempo para que ocorra a descarga capacitiva inicial da amostra; 3) Em seguida, ela é aquecida com taxa

constante bH = dT/dt = cte., registrando-se a corrente como uma função da temperatura. A corrente de despolarização i(T) será detectada quando os dipolos perderem sua orientação de polarização previamente induzida. Durante o tempo em que este processo ocorre, a corrente primeiro aumenta exponencialmente até atingir um valor máximo e então cai rapidamente.

A Figura 3 mostra esquematicamente os possíveis dipolos formados pelos defeitos eletricamente carregados nesta amostra, principalmente na camada superior de SnO_2, associados a vacâncias de oxigênio (Vo^+) e dopagem com európio que possui estado de oxidação +3 e quando substituem íons Sn^{4+} capturam um elétron e se tornam carregados negativamente (Eu^-), juntamente com a camada de GaAs, onde os dipolos estão associados ao defeito EL2.

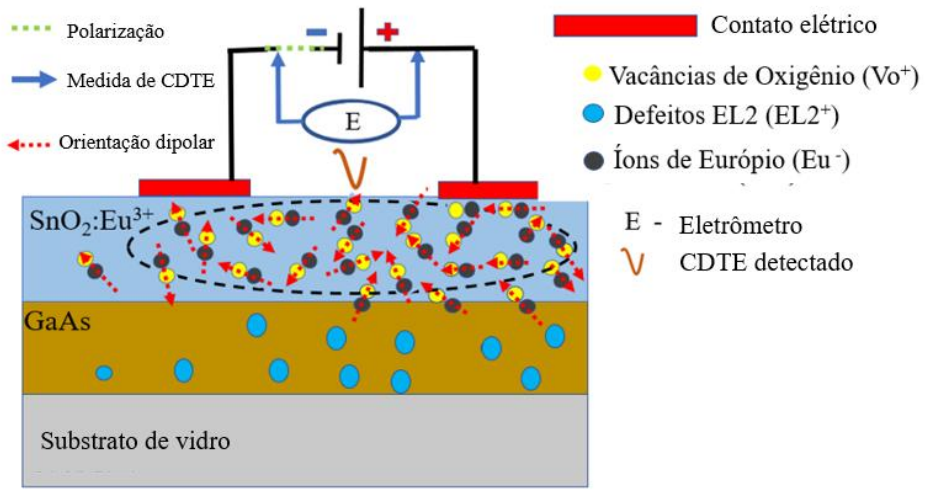


Figura 3 - Diagrama esquemático mostrando as conexões elétricas para a medida de CDTE, onde a polarização da amostra e a medida das bandas de corrente são feitas usando os mesmos terminais. No caso de correntes induzidas por luz, a fonte de tensão e o eletrômetro são conectados em série. O diagrama também mostra a possibilidade de formação de dipolos, considerando defeitos de carga nas camadas de GaAs e SnO_2.

5. Resultados e discussões

5.1. CDTE nas heteroestruturas dopadas com terras raras

A Figura 4 representa medidas de CDTE realizadas na amostra com a janela do criostato aberta (luz ambiente) (curvas lilás e verde), para verificar a diferença em relação às medidas realizadas com a amostra completamente no escuro, também mostradas na figura (curvas preta e azul), além da curva vermelha, na qual não há polarização aplicada. As curvas de CDTE feitas no escuro, para as polarizações Vp =+20 V e Vp = -20 V, mostram formações de bandas de CDTE características, e já foram publicadas anteriormente [15]. No caso da medida de CDTE realizada sem qualquer tipo de aplicação de campo elétrico, é possível observar que os valores de corrente permanecem praticamente inalterados durante todo o processo de elevação controlada de temperatura, ou seja, praticamente não há ocorrência de bandas de corrente elétrica. Por outro lado, nas medidas onde a polarização é realizada, com a aplicação de Vp = +20 V ou Vp = –20 V durante a diminuição da temperatura de 300 K para 80 K, sob luz ambiente, observa-se que há um aumento nos valores de corrente durante a elevação da temperatura. O comportamento inicial foi semelhante às medidas no escuro [15], mas não houve formação de uma banda de CDTE, pois os valores permaneceram quase constantes de 80 K a 235 K, quando houve aumento acentuado no valor da corrente, tanto para polarização de Vp = +20 V quanto para Vp = –20 V. Quando Vp foi de –20 V, a corrente aumentou em 235 K até atingir um valor máximo de 210 pA em 320 K, enquanto que para Vp = +20 V, o valor máximo da corrente é de –290 pA em 325 K. Vale ressaltar que para o caso da medida de Vp = –20 V também houve uma pequena oscilação da corrente observada entre 220 K e 235 K.

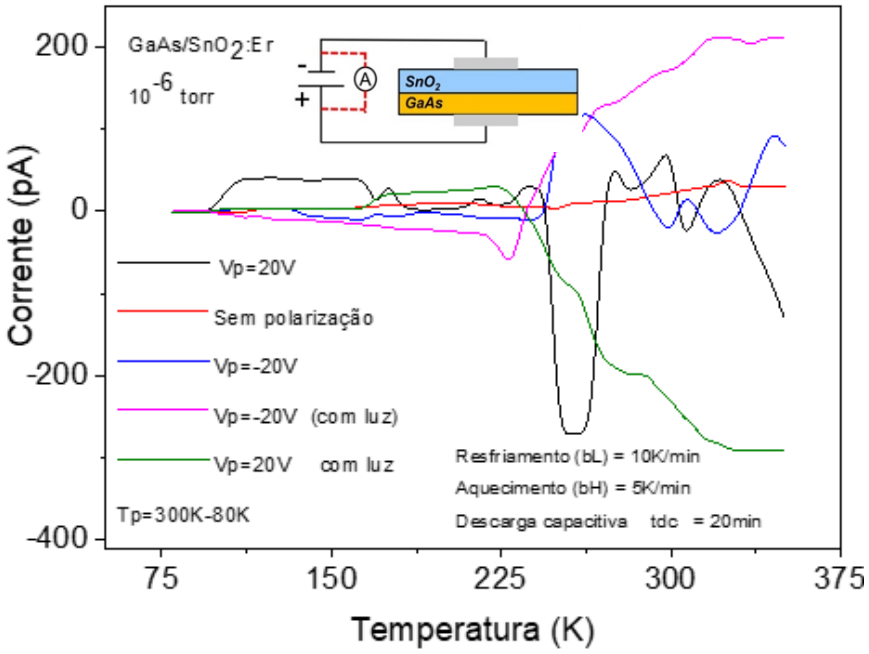


Figura 4 – Medida de CDTE para a heteroestrutura do tipo HET1 GaAs/SnO_2:Er polarizada na faixa de temperatura de 300 K até 80 K, sob pressão de 10^{-6} torr, sem polarização (vermelha), sob influência de luz ambiente, com polarização de -20 V e +20 V. As curvas medidas sem a influência da luz são mostradas para comparação. **Detalhe:** diagrama mostrando o esquema de polarização para esta amostra.

Claramente, a luz tem uma influência significativa na relaxação de dipolos na heteroestrutura GaAs/SnO_2:Er, levando a um comportamento distinto no escuro ou na presença de luz ambiente, mesmo que esta luz tenha baixa radiação ultravioleta (que seria responsável pela transição de *bandgap* na camada de SnO_2).

Cálculos de E_a a partir de picos de CDTE podem ser feitos de diversos métodos. Neste trabalho, considerando que a temperatura aumenta linearmente com o tempo e a taxa de aquecimento b_H (= dT/dt) é constante, a temperatura de pico, T_{pi}, se relaciona com E_a pela Equação 1 [24]:

$$Tpi = \left[\frac{b_H E_a}{\alpha_0 k_B} exp\left(\frac{E_a}{k_B T_p}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

Onde:

$\boldsymbol{T_p}$ **-** Temperatura de polarização;

$\boldsymbol{\alpha_0}$ **-** Período de relaxação característico (t→∞);

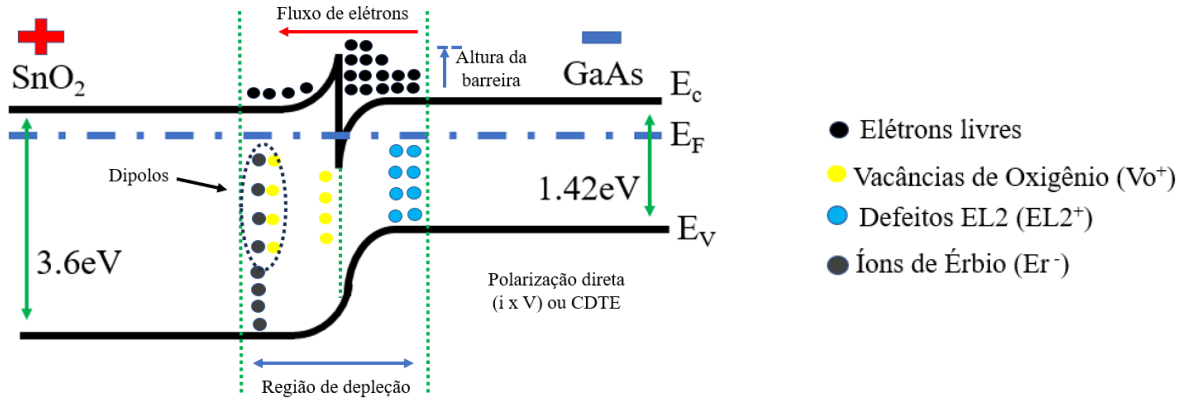
$\boldsymbol{k_B}$ **-** constante de Boltzmann;

Após algumas simplificações, a energia de ativação pode ser obtida aproximadamente pela Equação 2 abaixo. Nota-se que a simplificação efetuada aparentemente elimina a adimensionalidade do argumento da função logarítmica, de modo que deve ser considerada de modo apenas numérico [24]

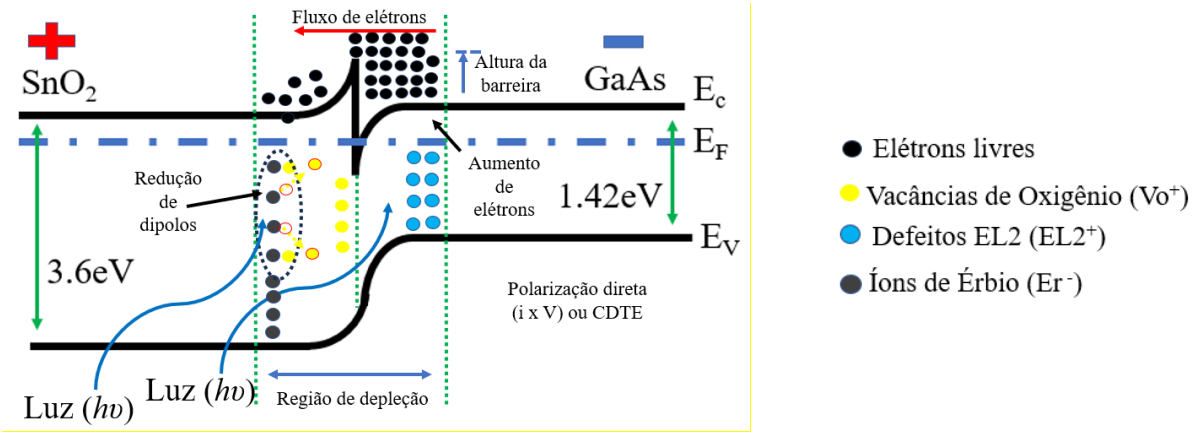
$$E_a = k_B T_{pi} \ln\left(\frac{T_{pi}^2}{b_H}\right) \qquad (2)$$

A equação 2 permite obter a energia de ativação para as bandas de CDTE, conforme mostrado na figura 4, resultando em 213 meV e 233 meV para polarização direta (banda de CDTE negativa), 228 meV para polarização reversa e uma energia de 258 meV presente em ambas as polarizações. Uma energia de ativação menor, de 80 meV, também foi obtida para -15 V de polarização reversa [15].

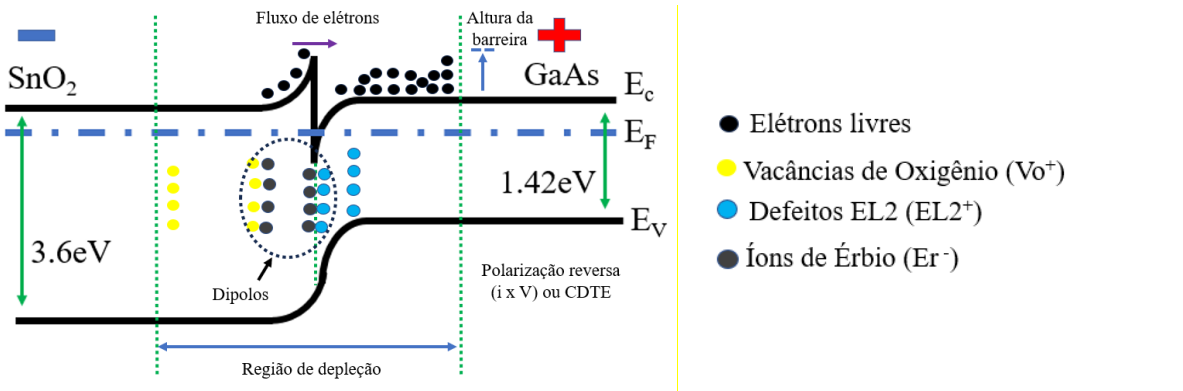
A Figura 5 ilustra o comportamento obtido nas medidas de CDTE para facilitar o entendimento, ou seja, o motivo pelo qual a mesma polarização direta, que tem corrente elétrica maior na medida de Corrente x Tensão elétrica *(i x V)*, proporciona bandas de CDTE menores. Resumidamente, a figura 5 (a) mostra o diagrama de bandas de energia na interface com polarização direta (camada de GaAs com polarização negativa), a figura 5 (b) é o mesmo diagrama sob excitação de luz monocromática. A figura 5 (c) mostra o diagrama de bandas de energia na interface com polarização reversa (camada de GaAs com polarização positiva), e a figura 5 (d) é o mesmo diagrama sob excitação de luz monocromática. O arranjo dipolar dentro das camadas da junção é favorecido na polarização reversa (bandas de CDTE maiores, com concentração maior de dipolos, inclusive na interface) e reduzido na polarização direta, ao passo que a corrente elétrica medida do modo convencional, ou seja, Corrente x Tensão elétrica *(i x V)* é menor na polarização reversa.


Fluxo de elétrons
Altura da barreira
SnO2
GaAs
Ec
EF
EV
Dipolos
1.42eV
3.6eV
Polarização direta
(i x V) ou CDTE
Região de depleção
Elétrons livres
Vacâncias de Oxigênio (Vo+)
Defeitos EL2 (EL2+)
Íons de Érbio (Er -)

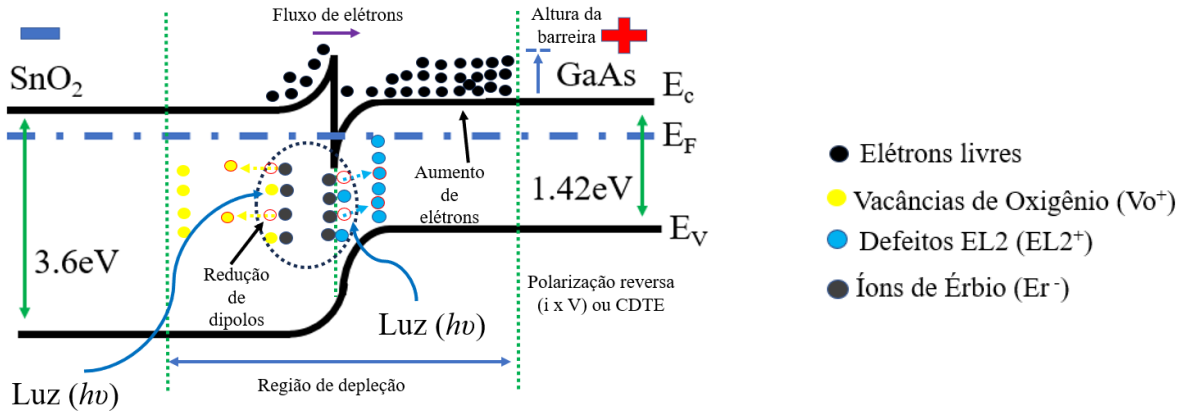
(a)


Fluxo de elétrons
Altura da barreira
SnO2
GaAs
Ec
EF
EV
Redução de dipolos
Aumento de elétrons
1.42eV
3.6eV
Polarização direta
(i x V) ou CDTE
Luz (hυ)
Luz (hυ)
Região de depleção
Elétrons livres
Vacâncias de Oxigênio (Vo+)
Defeitos EL2 (EL2+)
Íons de Érbio (Er -)

(b)


Fluxo de elétrons
Altura da barreira
SnO2
GaAs
Ec
EF
EV
1.42eV
3.6eV
Dipolos
Polarização reversa
(i x V) ou CDTE
Região de depleção
Elétrons livres
Vacâncias de Oxigênio (Vo+)
Defeitos EL2 (EL2+)
Íons de Érbio (Er -)

(c)



(d)

Figura 5 – Representação do diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs na interface e os portadores que geram corrente elétrica, bem como formação de dipolos. (a) Polarização direta. (b) Polarização direta com luz monocromática (*Laser* ou *LED*). (c) Polarização reversa. (d) Polarização reversa com luz monocromática (*Laser* ou *LED*).

Quando se observa as Figura 5 (a) e (b) pode-se verificar que a polarização direta provoca o estreitamento da região de depleção, semelhante a uma junção *pn*. Entretanto, vale ressaltar que no caso deste trabalho, as duas camadas são formadas por materiais do tipo-n, mas é possível tal analogia com a junção *pn*, pois a camada de GaAs possui maior mobilidade eletrônica e maior concentração de elétrons livres. Dessa forma, é como se a camada de SnO_2, que é "menos negativa" que a camada de GaAs, fizesse a função do "p" da suposta junção *pn*, ou seja, temos uma junção "n^+n". Corrobora com a descrição acima o fato já bem conhecido de que quando temos o SnO_2 dopado com Érbio trivalente (Er^{3+}), este íon ocupa a posição do Sn^{4+} no arranjo atômico, levando a uma condição aceitadora, inerente a semicondutores do tipo "p" dentro de um material naturalmente do tipo-n.

A região de depleção mais estreita causada pela polarização direta "força" a maior concentração de elétrons no sentido da interface entre os dois materiais, com energia suficiente para vencer a barreira de potencial entre eles, favorecendo o fluxo de elétrons do GaAs para o SnO_2, consequentemente, resultando no maior valor de corrente direta medida (lembrando que o sentido convencional de corrente elétrica é ao contrário do fluxo dos elétrons). Se por um lado esta situação favorece o maior valor de corrente nas medidas de Corrente x Tensão elétrica *(i x V),* o mesmo não se pode dizer sobre a formação dipolar, pois pelas Figuras 5 (a) e (b) é nítido que dois defeitos que participam da formação dipolar, os defeitos $EL2^+$ e os íons de Érbio (Er^-) se afastam uns dos outros, bem como da interface. Ficam próximas à interface somente

certa parcela de vacâncias de Oxigênio (Vo^{+}), resultando em menores bandas de CDTE. Porém, não inexistentes, pois uma quantidade menor de dipolos é formada por vacâncias de Oxigênio (Vo^{+}) e íons de Érbio (Er^{-}), que propiciam essas bandas menores de CDTE. A Figura 5 (b) mostra a mesma situação da Figura 5 (a), mas com a incidência de Luz sobre a heteroestrutura, que aumenta a concentração de elétrons na banda de condução, elevando a corrente elétrica direta, bem como, esta excitação óptica também tem energia suficiente para reduzir a quantidade de dipolos que ainda persistem na região de depleção, já que é superior a energia de ativação dos defeitos.

Situação oposta pode ser vista nas Figuras 5 (c) e (d), que corresponde a polarização reversa. Nesta medida, a polarização da fonte de tensão elétrica atua justamente ao contrário do que ocorre nas Figuras 5 (a) e (b), dificultando o fluxo de elétrons entre as camadas, que neste caso, é do SnO_2 para o GaAs, direcionando estes elétrons para posições mais distantes da interface e tendo o alargamento da região de depleção, o que resulta em valores menores de corrente elétrica nas medidas de *i x V*, ou seja, fazendo uma analogia com dispositivos comerciais, seria o quadrante, no gráfico *i x V* conhecido como região de corte, sem corrente elétrica ou muito baixa, fazendo o papel retificador do componente eletrônico.

Já para a formação dipolar, esta polarização atua como fator facilitador, pois favorece a concentração das partículas que constituem os dipolos, estando mais próximas à interface, bem como, umas das outras, ou seja, íons de Érbio (Er^{-}), Vacâncias de Oxigênio (Vo^{+}) e defeitos $EL2^{+}$. Com relação ao efeito da luz, ilustrado na Figura 5 (d), pode-se dizer que é muito semelhante ao mostrado na Figura 5 (b), ou seja, ainda que a corrente elétrica tenha magnitudes menores neste caso de polarização reversa, a luz provoca aumento da corrente na curva *i x V* e a desorientação dos dipolos previamente orientados com o campo elétrico. Assim, na polarização reversa esses dipolos se formam em quantidade maior, consequentemente, há maior redução das bandas de CDTE para esta polarização sob incidência de luz.

Os resultados do CDTE para uma amostra de heteroestrutura $GaAs/SnO_2:Eu^{3+}$ são mostrados na Figura 6. O procedimento é semelhante ao realizado para a heteroestrutura $GaAs/SnO_2:Er^{3+}$, mas a taxa de aquecimento controlada (bH) é de 5 K/min. Neste tipo de amostra, os dois contatos elétricos são conectados na camada de SnO_2 (configuração paralela), como mostrado na Figura 4, sendo os terminais para aplicação do campo elétrico e também para medição da corrente elétrica. Inicialmente, essa configuração torna irrelevante qual dos dois contatos está conectado aos polos positivo e negativo da fonte de tensão, uma vez que a geometria desta amostra é simétrica. Assim, a polarização negativa significa apenas que há

uma inversão em relação aos contatos da medição anterior, mas o campo será sempre aplicado à camada de SnO_2 (camada superior). Para tensões de polarização de 20 V, 15 V e 10 V, os valores de corrente elétrica medidos pelo eletrômetro permanecem aproximadamente estáveis entre -5 pA e -10 pA, na faixa de temperatura entre 80 K e 150 K. A partir daí, os valores de corrente começam a aumentar; no entanto, diferentemente do que ocorre com a amostra de heteroestrutura GaAs/SnO_2:Er, o aumento nos valores de corrente elétrica com o aumento da temperatura é mais gradual. Para um valor de polarização de 20 V, a corrente aumenta até atingir seu valor máximo a uma temperatura de 270 K, com uma corrente de -34,8 pA, uma ligeira queda a 285 K e -31 pA, quando aumenta novamente para -34 pA a 295 K. A partir dessa temperatura, o valor da corrente diminui até retornar a níveis próximos a -10 pA a 350 K. Essa pequena variação na corrente entre 270 K e 295 K é muito menos visível em medições com uma tensão de polarização de 15 V e 10 V.

Uma característica que diferenciou ligeiramente a medida com uma tensão de polarização de 10 V daquelas de 20 V e 15 V foi um comportamento ligeiramente diferente até uma temperatura de 150 K e, em seguida, um pequeno pico a uma temperatura de 200 K. Esse comportamento pode estar relacionado à sobreposição de vários tipos de dipolos. Filmes de GaAs evaporados resistivamente apresentam a possibilidade de outro tipo de defeito: íons de gálio (Ga^-), uma vez que os resultados de EDX de filmes finos de GaAs dopados, depositados pela técnica de evaporação resistiva, mostram que a concentração de gálio pode ser aumentada em até 20% devido à maior volatilidade do As [29]. Dessa forma, para esse tipo de amostra, também podemos ter dipolos do tipo ($EL2^+$ - Ga^-), que podem contribuir para a formação da banda de CDTE mostrada na Figura 6. Embora a principal contribuição seja supostamente proveniente da camada de SnO_2, o campo elétrico também pode polarizar a camada de GaAs, ainda que com menor eficiência, resultando em uma pequena contribuição dos dipolos nessa camada para a banda de CDTE mais larga observada.

Como a amostra é simétrica do ponto de vista da montagem do dispositivo, a inversão da polaridade do campo elétrico aplicado não leva a uma inversão dos sinais das bandas de CDTE. O padrão da curva de corrente elétrica em função do aumento da temperatura permaneceu o mesmo observado para polarizações positivas; no entanto, os valores de corrente foram muito menores. As hipóteses para esse comportamento podem ser: 1) os dipolos que estavam previamente orientados pela polarização positiva não foram completamente desorientados durante o processo de aquecimento; 2) comportamento diferente do campo elétrico na região da interface; e 3) os dipolos são polarizados de forma mais eficiente em uma direção do que na outra. Contudo, o que fica claro na figura 6 é que há uma distribuição mais

ampla de tipos de dipolos, o que causa diferentes tempos de relaxação, resultando em uma única banda e curvas mais suaves.

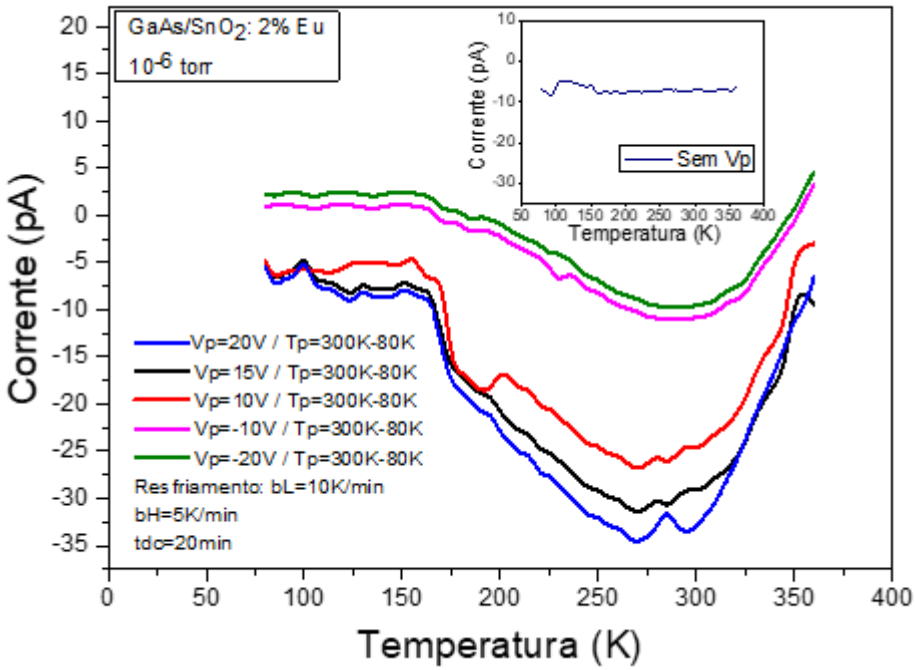


Figura 6 - Medidas de CDTE para amostra HET2 polarizada na faixa de temperatura de 300 K até 80 K, sob pressão de 10^{-6} torr, sem luz, com tensão elétrica de polarização (Vp) de 20 V, 15 V, 10 V, -10 V e -20 V, com temperatura final de 350 K. Detalhe: Medida sem tensão de polarização (Vp).

5.2. Defeitos intrabanda excitados por diferentes faixas de energia

A Figura 7 mostra a variação da corrente no dispositivo GaAs/SnO_2:Eu para uma tensão de polarização de 10 V, em função da corrente da fonte de excitação, que incide sobre a amostra através do filtro F65 (permitindo a passagem de comprimentos de onda entre 650 e 2700 nm, Tabela 1). O gráfico inserido na Figura 7 mostra a resistividade (ρ) da amostra medida com uma configuração paralela, ou seja, principalmente na camada de SnO_2 (Figura 3), que é a camada superior da heteroestrutura. Um gráfico de Arrhenius de ln(1/ρ) em função de 1/T fornece uma energia de ativação de 110 meV para essa faixa de temperatura. A resistividade diminui com a temperatura, o que confirma o comportamento semicondutor. O aumento da corrente com o aumento da intensidade da luz incidente não é significativo, como seria de se esperar, uma vez que se deve à excitação de defeitos intrabandgap, já que o comprimento de

onda da luz não inclui a transição banda a banda do SnO_2. A variação atual também pode ser causada por dipolos interfaciais, já que essa faixa de comprimento de onda é suficiente para excitar a camada de GaAs.

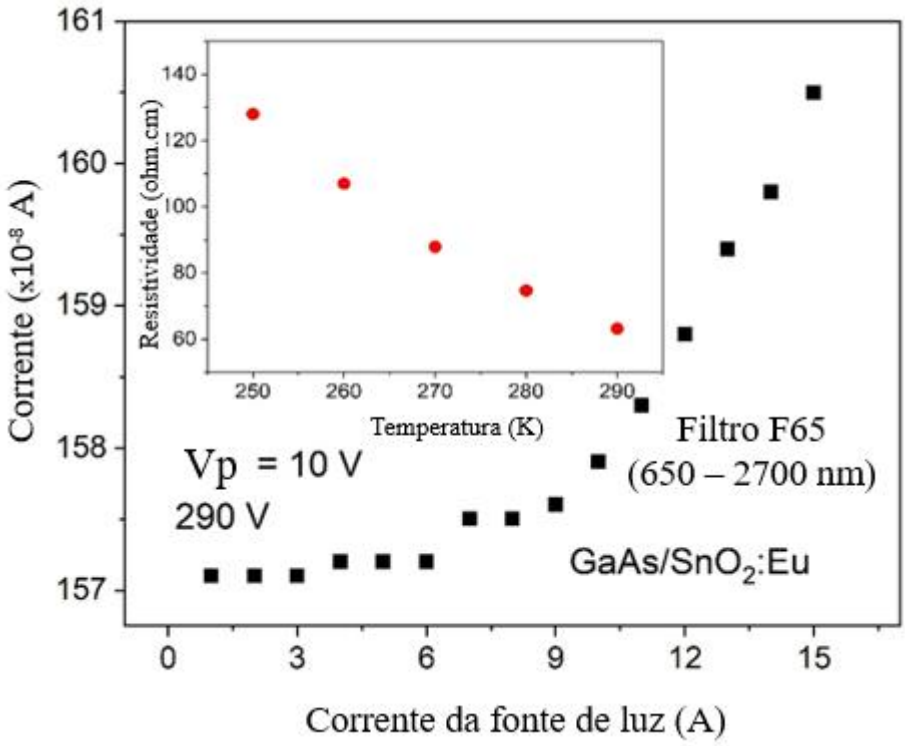


Figura 7 - Corrente elétrica no dispositivo GaAs/SnO_2:Eu em função da corrente da fonte de excitação, utilizando o filtro F65 (de 650 a 2700 nm para passagem). **Detalhe:** resistividade da amostra na faixa de 250 a 290 K, considerando a contribuição da camada de SnO_2.

A Figura 8 mostra a excitação que ocorre para todos os filtros em duas correntes de excitação da lâmpada diferentes (2A e 10A). É interessante notar que a excitação é mais evidente para valores de comprimento de onda de corte mais altos (energia mais baixa), o que garante que não haja excitação banda a banda, mas apenas ionização de defeitos intrabandgap. Além disso, logo abaixo da energia do bandgap, não corresponde a uma forte excitação dos níveis intrabandgap. Observa-se também que, para os filtros F75 e F82, parece ocorrer saturação, sem variação significativa na corrente de excitação no dispositivo. Embora a energia óptica seja maior que a energia térmica para ionizar os defeitos (devido à energia de relaxação da rede, deslocamento de Franck-Condon), a posição dos defeitos dentro do bandgap está mais relacionada a energias inferiores a 750 nm, sendo mais fracamente excitada por energias que

estão entre o bandgap (3,6 eV, λ em torno de 343 nm) e esse valor de comprimento de onda, ou seja, energias entre 3,6 eV e 1,65 eV.

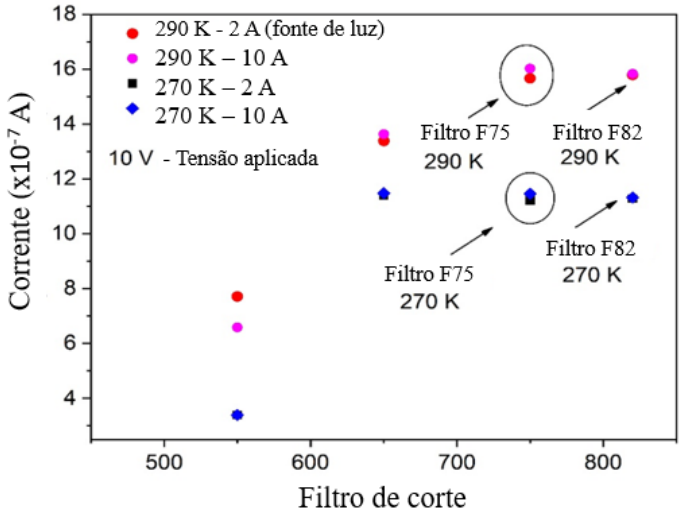


Figura 8 - Corrente na amostra para excitação com quatro filtros de corte distintos e dois valores de corrente distintos da fonte de luz de halogênio de tungstênio.

A Figura 9 mostra uma comparação dos valores de corrente elétrica usando dois desses filtros, F75 (Figura 9a) e F82 (Figura 9b), medidos nas mesmas temperaturas, com variação na intensidade da corrente da fonte de luz. A corrente aumenta de uma temperatura para a outra, o que confirma o comportamento semicondutor da camada superior da amostra, e aumenta com o aumento da intensidade da luz, como esperado. Não há diferença significativa entre esses dois filtros, o que confirma a situação observada na Figura 9, que confirma a saturação da corrente excitada, mesmo com o aumento da energia.

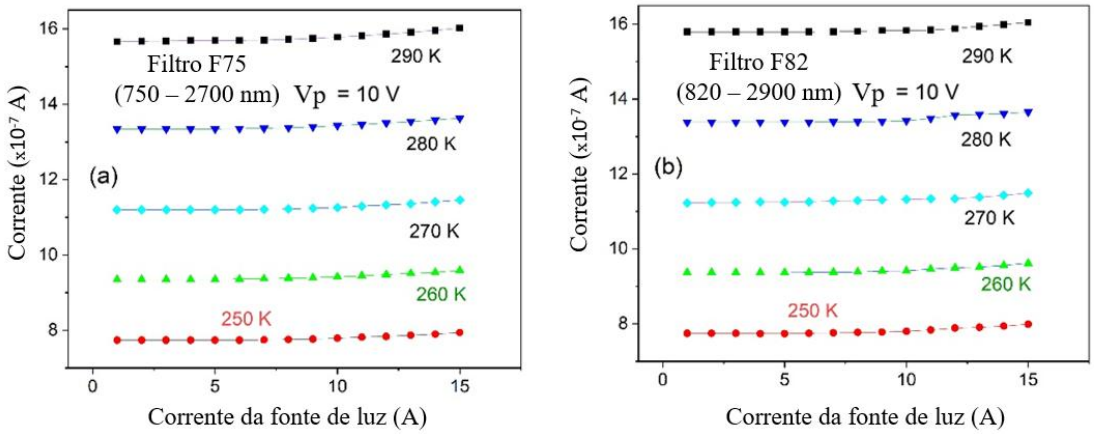


Figura 9 - Valores de corrente elétrica usando (a) filtro F75 e (b) filtro F82, medidos nas mesmas temperaturas, em função da intensidade da corrente da fonte de luz.

A Figura 10 representa o valor da corrente elétrica em função da temperatura para diferentes intensidades de luz provenientes da fonte de tungstênio-halogênio, através do filtro F82 que permite a passagem de luz com comprimentos de onda acima de 820 nm, portanto com energia consideravelmente menor que o bandgap do SnO_2, porém, que pode excitar principalmente estados intrabandgap na camada superior ou transições banda a banda no GaAs. É interessante notar que existe uma faixa de temperatura (entre 262 K e 280 K) onde as intensidades de luz fazem maior diferença na excitação.

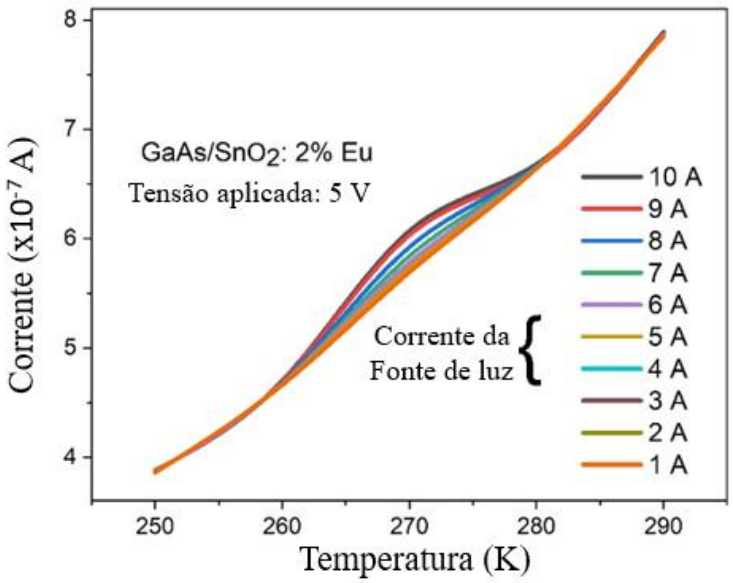


Figura 10 - Corrente elétrica em função da temperatura para diferentes intensidades de luz da fonte de tungstênio-halogênio, através do filtro F82.

A Figura 11 mostra um diagrama de coordenadas configuracionais (11a), como também um diagrama de bandas de energia simplificado (11b) para a heteroestrutura GaAs/SnO_2:Eu. A Figura 11a inclui os estados vibracionais nas bandas de condução dos dois materiais e dos níveis de defeito simbólicos, o mais raso e o mais profundo, associados ao nível aceitador do Eu^{3+}, juntamente com vacâncias de oxigênio e defeitos relacionados, que são acoplados pela formação de dipolos sob polarização na medição de CDTE. Neste diagrama, o cruzamento entre as parábolas do GaAs e do SnO_2 representa a barreira de energia interfacial para o transporte de elétrons entre esses vales condutores. A excitação óptica é representada por linhas verticais, lembrando que ela é muito maior que a energia de ionização térmica (deslocamento

de Franck-Condon). A excitação de corrente causada por diferentes faixas de comprimento de onda é causada pela ionização de defeitos, uma vez que há transição banda a banda. Embora a mobilidade do contorno de grão, que é dominante neste tipo de material [30], diminua com a temperatura, o efeito de ionizar mais defeitos com irradiação de luz compensa a influência da mobilidade. A ampla banda de CDTE (figura 6), que provavelmente representa uma distribuição de dipolos formados por íons com diferentes energias de ionização térmica, é bem representada pela distribuição de níveis de energia desenhada na figura 10b.

O estado metaestável $EL2^{*}$ excitado opticamente a partir do estado fundamental ($EL2^{o}$) é obtido por meio de medidas de fotocorrente termicamente estimulada (FCTE), resultando em uma energia de ativação de cerca de 0,26 eV [31], que está relacionada a um relaxamento da rede cristalina ao redor do defeito. Os valores de energia de ativação obtidos a partir dos dados de CDTE (Figura 4) e usando a equação 1 são 0,08 eV, 0,213 eV, 0,228 eV, 0,233 eV e 0,258 eV, como já mencionado. As bandas na Figura 4 apresentam menor largura, indicando defeitos mais localizados. A proximidade entre os valores de energia de ativação relatados por FCTE e calculados aqui a partir das medidas de CDTE é um forte indício de que pelo menos o pico de CDTE de maior energia na heteroestrutura GaAs/SnO_2:Er está relacionado ao processo de relaxamento de dipolos que possuem o defeito EL2 como um de seus íons, onde a corrente de despolarização é causada pelo relaxamento da rede cristalina. Além do defeito EL2, as vacâncias de oxigênio (Vo^{+}) e os íons de Érbio (Er^{-}) são muito relevantes nesta estrutura. Foram relatados valores de energia de ativação de vacâncias de oxigênio, entre 0,15 eV e 0,30 eV abaixo do mínimo da banda de condução [32,33].

Para a heteroestrutura Ga/SnO_2:Eu, a banda principal obtida com polarização direta de 20 V apresenta dois picos a 270 K e 295 K, que correspondem a energias de ativação de 223 meV e 248 meV, respectivamente. É evidente a partir dos dados de CDTE (Figura 6) que, embora essas energias sejam representativas, os dipolos parecem se comportar com uma distribuição de energia, sendo gradualmente excitados a partir de 150 K, o que corresponde a uma energia de ativação de 109 meV, até cerca de 375 K (En. ativação = 331 meV). É interessante notar que uma análise de Arrhenius, utilizando os dados do detalhe da Figura 7, resulta em uma energia de ativação de 110 meV, como já mencionado, um valor muito próximo ao início da banda de CDTE larga para a heteroestrutura Ga/SnO_2:Eu. Isso é consistente com diferentes posições do Eu^{3+} dentro da matriz, que podem ocupar sítios substitucionais, bem como estar localizados no contorno de grão [16]. Em ambos os casos, a vizinhança do defeito é bastante aleatória com alto grau de desordem [43].

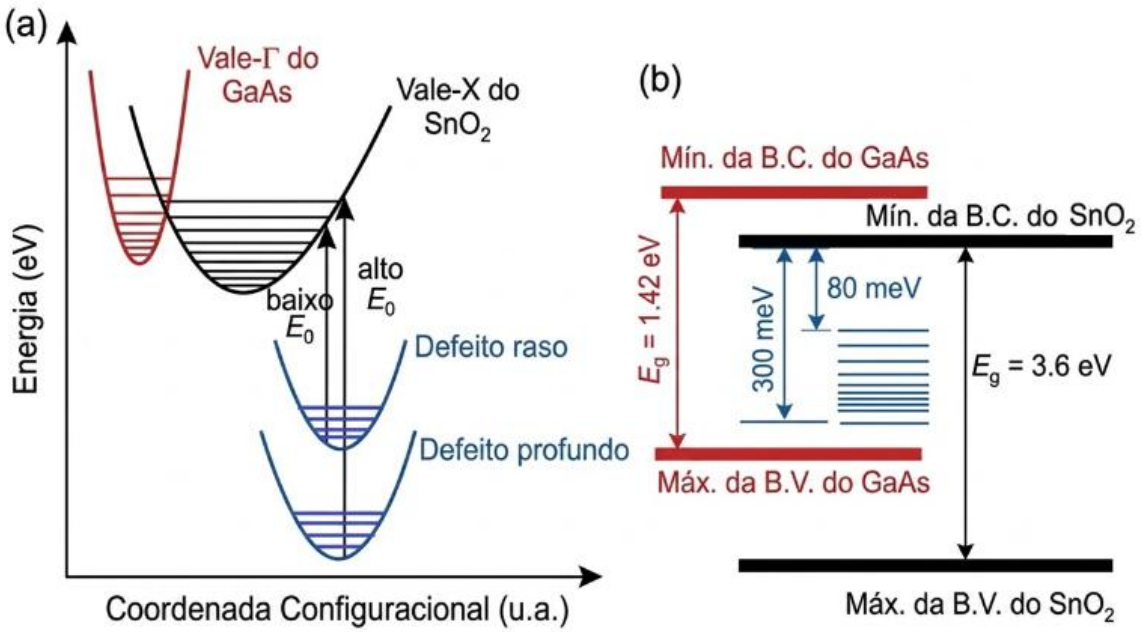


Figure 11 (a) Diagrama configuracional associado à heteroestrutura, mostrando a banda de condução do GaAs (transição direta) e do SnO_2 (transição indireta) e os estados vibracionais do elétron aprisionado nos níveis de defeito mais profundos e mais rasos. As energias ópticas mais alta e mais baixa também são mostradas. Este diagrama representa o processo de relaxação da rede cristalina. **(b)** Sobreposição simplificada do diagrama de energia de bandas do GaAs e do SnO_2 e possíveis níveis de defeito intrabandgap.

6. Conclusões

No estudo da heteroestrutura GaAs/SnO_2, para a amostra do tipo HET1, a aplicação de CDTE produziu bandas cuja magnitude depende do sentido de polarização. A possível formação de dipolos indica a participação de defeitos bem conhecidos nestas camadas semicondutoras, como o defeito EL2 no lado GaAs, e vacâncias de oxigênio (Vo) e íons Er^- ou Eu^-, na camada de SnO_2. A incidência de luz tem influência significativa nos efeitos que ocorrem nos dipolos, provocando respostas diferentes. As características i *x V* dependentes da temperatura da amostra HET1 mostram a assimetria do transporte elétrico através da barreira de potencial da interface. Um comportamento retificador é observado quando a camada de GaAs é polarizada positivamente, o que sugere um transporte elétrico mais difícil do GaAs para o SnO_2, enquanto o transporte do SnO_2 para o GaAs ocorre após alguma tensão limite, que aumenta quando a temperatura diminui. Isso é consistente com o diagrama de estrutura de bandas de energia do dispositivo.

Para a amostra do tipo HET2, através das medidas elétricas de *i x V,* observa-se comportamento linear, devido à geometria da amostra, que possui os dois materiais da junção dispostos de maneira paralela à aplicação do campo elétrico. Além disso, a camada de SnO_2 é dopada com Európio ao passo que a camada de GaAs é depositada por evaporação resistiva, técnica que pode favorecer maior concentração de Ga. Com isso, essas três componentes contribuem para a existência de diferentes propriedades dipolares, de maneira a tornar as características do transporte elétrico bastante distintas entre esses dois tipos de amostra. A presença de dipolos na região interfacial, na amostra HET2 possivelmente desempenha um papel mais secundário nas caraterísticas de transporte elétrico, isto é, dependendo da tensão aplicada, a camada mais interna (GaAs) é menos influenciada durante as medidas, provocando respostas de correntes elétricas associada a intensidade e energia da luz incidente.

A identificação de relaxação dipolar pela aplicação da técnica de CDTE na heteroestrutura GaAs/SnO_2 leva a bandas distintas que dependem da dopagem com terras raras (Er ou Eu) e da direção da polarização, considerando a configuração da amostra. A magnitude e a forma dessas bandas dependem da direção da polarização, considerando a tensão aplicada (direta ou reversa), sendo mais proeminentes quando o lado do GaAs é o eletrodo positivo no caso de GaAs/SnO_2:Er. No caso da heteroestrutura GaAs/SnO_2:Eu, com configuração paralela de contatos elétricos, há apenas uma única banda larga cuja magnitude depende da escala da polarização, mas não apresenta alteração de sinal sob polarização reversa. A possível origem das bandas de CDTE está relacionada a dipolos formados por defeitos bem conhecidos, como o defeito EL2 no lado do GaAs e vacâncias de oxigênio e íons de terras raras na camada de SnO_2. As energias de ativação do relaxamento dipolar são encontradas na faixa de 0,2 eV a 0,3 eV, em boa concordância com as energias de ionização típicas relatadas para esses defeitos.3

A excitação óptica com luz de energia abaixo do bandgap mostra que quanto menor o filtro de corte de energia, maior é a corrente na amostra, até atingir a saturação entre 750 e 820 nm. Embora a energia óptica seja maior que a energia térmica para ionizar os defeitos (devido ao deslocamento de Franck-Condon), a posição dos defeitos dentro do bandgap está mais relacionada a energias inferiores a 750 nm, sendo menos efetivamente excitados por energias que estão entre o bandgap do SnO_2 e 750 nm (3,6 eV e 1,65 eV).

A influência da luz abaixo do bandgap em heteroestruturas baseadas em SnO_2 pode ajudar a compreender as características elétricas fotoinduzidas e contribuir para a aplicação desse tipo de heteroestrutura em diodos emissores de luz, sensores de luz ou fotocatálise.

Por fim, enfatizo que o trabalho recém-concluído tem imensurável contribuição em minha formação científica e na carreira como Docente do Ensino Básico, Técnico e

Tecnológico no IFSP, tanto no nível médio, quanto na graduação, pois é totalmente alinhado com o que se espera de um Professor que atue neste tipo de instituição de ensino, onde um dos objetivos é justamente a formação tecnológica dos discentes.

7. Produções

7.1. Apresentações do trabalho (certificados anexados a este relatório)

- RUSSO, Fabricio Trombini; SCALVI, Luis Vicente de A. **Influência dipolar no comportamento retificador de heteroestruturas formadas por filmes finos de SnO_2 e GaAs.** 25º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (25 CBECIMAT), Fortaleza - CE. 2024.

- RUSSO, Fabricio Trombini; SCALVI, Luis Vicente de A. **Comportamento retificador e dipolar de heteroestruturas formadas por filmes finos de GaAs e SnO2 dopado com Er ou Eu.** 69º Congresso Brasileiro de Cerâmica (69 CBC), Natal-RN. 2025.

7.2. Trabalho completo publicado em anais de congressos

- RUSSO, Fabricio Trombini; OLIVEIRA, Natalia Carli de, JEPSEN, Augusto Eric Rabaza, SCALVI, Luis Vicente de A. **Comportamento retificador e dipolar de heteroestruturas formadas por filmes finos de GaAs e SnO_2 dopado com Er ou Eu.** Anais do 69º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 15 a 18 de Junho de 2025, Natal, RN. 2025, pag. 299-309. https://abceram.org.br/69cbc/anais/PDF/04-036.pdf

7.3. Artigo publicado em periódico

- RUSSO, Fabricio Trombini, SCALVI, Luis Vicente de A. **Rectifying behavior of the GaAs / Er-doped SnO2 heterostructure: Interface dipole role and monochromatic light influence.** Physica B 690, 416240. 2024. https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416240

7.4. Artigo submetido em periódico

- RUSSO, Fabricio Trombini; OLIVEIRA, Natalia Carli de, LEPSEN, Augusto Eric Rabaza, SCALVI, Luis Vicente de A. **Dipole relaxation and defect excitation induced by light of variable energy range in the hybrid structure Eu-doped SnO_2 coupled to GaAs.** (Em vias de submissão ao *Journal of Optics*). 2026.

AGRADECIMENTOS

À Natalia C. Oliveira, a Augusto E. Rabaza Jepsen e Luiz Felipe K. Pedrini pelo apoio nas medidas e coleta de dados e principalmente ao Professor Luis Vicente de Andrade Scalvi pela supervisão neste trabalho, uma pessoa que sempre acreditou muito em meu trabalho.

Referências

[1] F.H. Alshamari *et al*, Advanced Electronic Materials 3 (2017).
[2] M. Gharesi *et al.* J. Physics: Conference Series 939, 012007 (2017).
[3] T. Minami, MRS Bulletin 25, 38-44 (2000).
[4] M.E. White *et al,* J. Applied Physics 106, 093704-1-6 (2009).
[5] A. Franco Jr. *et al*. J. Magnetism and Magnetic Materials 426, 347 (2017).
[6] L. Zhang *et al.*, J. Electrochemical Society 164, H651 (2017).
[7] S. Das *et al*. Progress in Materials Science 66, 112 (2014).
[8] S. Guioeng *et al*. Semiconductors 37, 023005 (2016).
[9] T.N. Soitah *et al*. Semicond. Proces. 13, 125 (2010).
[10] D.H. Machado *et al.* Materials Chemistry and Physics 255, 123510 (2020).
[11] S.M. Sze *et al.* Third Edit ed. New Jersey: John Wiley & Sons. (2007).
[12] J.C. Bourgoin *et al.* Solid-State Electronics 43, 158(1999).
[13] T.F. Pineiz *et al.* Electronic Materials 39, 1170 (2010).
[14] C.F. Bueno *et al.* Optical Mater Express 5 (2015).
[15] F.T. Russo *et al.* Chemical Physics573, 12004 (2023).
[16] C.F. Bueno *et al.* Applied Sciences 2, 1579 (2020).
[17] A. Turut *et al.* Turkish Journal of Physics 44, 302 (2020).
[18] Y. Jiao *et al.* Sci. Rep. 5, 11374 (2015).
[19] F. T. Russo *et al.* Physica B 690, 416240 (2024).
[20] G.F.L. Ferreira V *et al.* Phys. DAppl. Phys. 31, 2015 (1998).
[21] R. C. Walker *et al.* Pol. Sci.58, 3142–3152 (2020).
[22] L. V. A. Scalvi *et al.* Rev. B. 51, 13864–13867 (1995).

[23] M. H. Y. Seyidov *et al.* J. Appl. Phys. 117, 224104 (2015).

[24] B. Wang *et al.* J.Appl. Phys. 125, 105103 (2019).

[25] C. Bucci *et al.* Phys. Rev.148, 816–823 (1996).

[26] S. Havriliak *et al.* Polymer. 8, 161-210 (1967).

[27] J. Prakash *et al.* Physica status solid. 98, 247-252 (1986).

[28] P.R. Prezas *et al.* Appl. Surf. Sci. 424, 28–38 (2017).

[29] Castro *et al.* Matéria**,** v. 9, n. 4, pp. 392 – 398 (2004).

[30] CF Bueno *et al.* Applied Physics A, 124:457 (2018).

[31] Y. N. Mohapatra *et al.* Journal of Applied Physics. 64, 956 (1998).

[32] J. Buckeridge *et al.* Physical Review Materials.2, 054604,999 (2018).

ANEXO I (Certificados)



Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
24 a 28 de Novembro de 2024 | Fortaleza - CE - Brasil

MmeMef22-001

Certificamos que o trabalho **Influência dipolar no comportamento retificador de heteroestruturas formadas por filmes finos de SnO2 e GaAs** de autoria **Russo, F.T.; Scalvi, L.V.A.** foi apresentado por **Fabricio Trombini Russo** no 25° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (25 CBECIMAT) no período de 24 a 28 de Novembro de 2024, em Fortaleza - CE - Brasil.

CAPES CNPq FAPESP UFC70 Universidade Federal do Ceará ipen

Walney Silva Araújo
Presidente do
25º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais


Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
24 a 28 de Novembro de 2024 | Fortaleza - CE - Brasil
Certificamos que Fabricio Trombini Russo participou do 25° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (25 CBECIMAT) no período de 24 a 28 de Novembro de 2024, em Fortaleza - CE - Brasil.
CAPES
CNPq
FAPESP
UFC70
ipen
Walney Silva Araújo
Presidente do
25° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais


69° Congresso Brasileiro de Cerâmica
15 a 18 de Junho de 2025 | Natal - RN
04-036
Certificamos que o trabalho Comportamento retificador e dipolar de heteroestruturas formadas por filmes finos de GaAs e SnO2 dopado com Er ou Eu de autoria Russo, F.T.; Scalvi, L.V.A. foi apresentado por Fabricio Trombini Russo no 69° Congresso Brasileiro de Cerâmica (69 CBC) no período de 15 a 18 de Junho de 2025, em Natal - RN - Brasil.
Luis Leonardo H. C. Ferreira
Presidente da
Associação Brasileira de Cerâmica
Renata Ayres Rocha
Presidente do
69° Congresso Brasileiro de Cerâmica

69º Congresso Brasileiro de Cerâmica

15 a 18 de Junho de 2025 | Natal - RN

Certificamos que **Fabricio Trombini Russo** participou do 69º Congresso Brasileiro de Cerâmica (69 CBC) no período de 15 a 18 de Junho de 2025, em Natal - RN - Brasil.

Luis Leonardo H. C. Ferreira
Presidente da
Associação Brasileira de Cerâmica

Renata Ayres Rocha
Presidente do
69º Congresso Brasileiro de Cerâmica